

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-98553

(P2000-98553A)

(43) 公開日 平成12年4月7日 (2000.4.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 C 5/44		G 0 3 C 5/44	2 H 0 1 6
5/26	5 1 0	5/26	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平10-266590

(22) 出願日 平成10年9月21日 (1998.9.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安倍 章

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 宮崎 英男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H016 BA00 BL02 BL06

(54) 【発明の名称】 写真用漂白定着処理剤

(57) 【要約】

【課題】 1パート構成で、かつ濃縮されていても、取扱、輸送、保存安定性が優れており、脱銀性もよい漂白定着剤を提供する。

【解決手段】 漂白剤として鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩のいずれか、又は両方を主成分として含有すし、充填物1リットル当たりの酸素供給速度が10ミリリットル/hr以下の容器に充填された1パート構成の濃縮された漂白定着処理剤。とくにエチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩が光学異性体の(S,S)体からなる場合に効果が大きい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 漂白剤として鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩のいずれか、又は両方を主成分として含有し、充填物1リットル当たりへの酸素供給速度が10ミリリットル/h以下に充填された1パート構成の濃縮された写真用漂白定着処理剤。

【請求項2】 鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩をそれぞれ構成するエチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸の50モル%以上が光学異性体の(S,S)体からなることを特徴とする請求項1に記載の写真用漂白定着処理剤。

【請求項3】 濃縮度が1.3以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の写真用漂白定着処理剤。

【請求項4】 容器が高密度ポリエチレン又はポリエチレンテレフタレートと単一の構成樹脂とした容器であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の写真用漂白定着処理剤。

【請求項5】 漂白剤がエチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を50～100モル%と、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニン二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミンモノ琥珀酸、エチレンジアミン四酢酸の各鉄(III)錯塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0～50モル%とによって構成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の写真用漂白定着処理剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理に用いる銀除去用処理剤に関するものであり、具体的には、漂白剤および定着剤を1パートとして一つの容器に収納し、取扱性、輸送適性及び保存安定性を向上させたカラー写真感光材料の銀除去用の漂白定着処理剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料の処理において、画像銀を除去するための漂白剤として鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩を、漂白能を有する処理液に用いる方法が行われており、鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩や鉄(III)・1,3ジアミノプロパン四酢酸錯塩が用いられている。

【0003】中でも鉄(III)・1,3ジアミノプロパン四酢酸錯塩は、強い酸化力を有しているため、特に高感度ハロゲン化銀写真感光材料を迅速に処理する上で好ましく用いられている。しかし、鉄(III)・1,3ジアミノプロパン四酢酸錯塩はその強い酸化力が原因で、処理工程の前浴から持ち込まれる発色現像主薬を酸化させ、

感光材料の未反応カプラーと色素を形成させ、いわゆる漂白カブリを引き起こす欠点がある。したがって強い酸化剤を使用して漂白工程の迅速化を図るには限界がある。

【0004】一方、鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩は、鉄(III)・1,3ジアミノプロパン四酢酸錯塩に比べると酸化力は劣るが、漂白と定着を1浴で行うことにより、処理工程の簡易化と処理の迅速化を図ることができるので、漂白定着工程用の漂白剤として用いられている。しかしながら、漂白定着浴は、1浴工程という利点はあっても、別の種々の弱点を抱えている。その一つは、この浴では酸化剤である漂白剤の鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩が還元性物質である定着剤(例えばチオ硫酸イオン)と共存するため、経時している間に鉄(III)錯塩が還元されて鉄(II)錯塩となり、漂白活性を著しく損なうことである。第2の弱点は、鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩がチオ硫酸イオンを酸化することにより硫黄に分解してしまうという現象も起こる。そのため漂白定着液には通常保恒剤として亜硫酸イオンを添加してチオ硫酸イオンの硫化を防止している。しかし、亜硫酸イオンも鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩を還元して漂白活性を低下させるだけでなく、亜硫酸イオンの消費に伴って保恒性も失われ、チオ硫酸イオンの硫化も引き起こされ、処理液が不安定となって、長期間の安定性を維持できない。この不安定性は、処理剤の構成成分の濃度が高いほど著しくなるので、構成成分を高度に濃縮して処理剤をコンパクトにするほど安定性が低下するという欠点があった。また、安定性の温度依存性が大きく、夏季の高温での保管をはじめ、高温の保存環境では、経時的な劣化がとくにいちじるしい。

【0005】したがって、漂白定着処理剤は、漂白処理剤パートと定着処理剤パートの2パート構成として独立に保存される形態に設計されて安定化が保たれている。すなわち、現像処理作業面では、漂白と定着が同時に進行する漂白定着処理を導入しても、その処理剤は漂白・定着分離工程用の処理剤同様に漂白処理剤と定着処理剤が分離された2パート構成を採らざるを得ない状況にある。

【0006】また、1パート構成、2パート構成のいずれにしても高度に濃縮した鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩を含む漂白剤パートは、長期間経時すると容器の内部に脱炭酸反応の結果と推定される黒褐色の付着物を生じて容易に洗浄除去できなくなる問題が残る。このような容器の汚れは、廃容器をリサイクルしようとする環境保護的運用を困難にする。つまり、漂白定着処理剤は、1パート構成にする場合の不安定性の欠陥は上記のとおりであるが、2パート構成の形態をとっても不安定性の欠陥は解決されないのが実情である。その不安定化を軽減するように設計すると、現像処理時に発色する

べき色素が不完全な中間状態(ロイコ体)にとどまる発色不完全や、銀除去の不完全などの性能上の欠陥も派生する。以上に述べたように、鉄(III)・エチレンジアミン四酢酸錯塩と定着剤からなる漂白定着剤は、酸化剤と還元剤が共存し得るという利点をもつ反面、不安定性と、低い漂白活性に由来する不十分の脱銀性、不完全な発色濃度という欠点も有している。したがって、コンパクトさ、取扱い性、輸送コストなどに利点の大きい1パートの構成であって、しかも保存安定性も優れており、かつ濃縮されている漂白定着剤が強く望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カラー現像処理に使用する漂白定着処理剤の上記した欠点を解決することであり、具体的には漂白かぶり、色素の発色不完全、銀除去の不完全などの欠陥を伴わない、かつ取扱い、輸送、保存安定性が優れた1パート構成の濃縮された漂白定着剤を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的に対して、ある特定の漂白剤は定着剤と共存しても安定であり、その効果が容器の性質にも依存していることを見だし、この事実をもとにさらに鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、以下によって達せられる。

【0009】1. 漂白剤として鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩のいずれか、又は両方を主成分として含有し、充填物1リットル当たりへの酸素供給速度が10ミリリットル/hr以下の容器に充填された1パート構成の濃縮された写真用漂白定着処理剤。

【0010】2. 鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩をそれぞれ構成するエチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸の50モル%以上が光学異性体の(S,S)体からなることを特徴とする上記1に記載の写真用漂白定着処理剤。

3. 濃縮度が1.3以上であることを特徴とする上記1または2に記載の写真用漂白定着処理剤。

【0011】4. 容器が高密度ポリエチレン又はポリエチレンテレフタレートを単一の構成樹脂とした容器であることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載の写真用漂白定着処理剤。

【0012】5. 漂白剤がエチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を50～100モル%と、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニン二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミンモノ琥珀酸、エチレンジアミン四酢酸の各鉄(III)錯塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0～5

0モル%とによって構成されていることを特徴とする上記1～4のいずれか1項に記載の写真用漂白定着処理剤。

【0013】本発明の第1の要諦は、定着剤と共存する系でも長期間安定な漂白剤として特定の鉄(III)錯塩化合物を見いだしたことと、第2には処理剤を充填する容器の材質として特定範囲の酸素透過速度をもつポリエチレン又はポリエチレンテレフタレートを単一の構成樹脂とした材質を選んでさらに処理剤の安定性を向上できたこと、第3にはそれによって漂白定着処理剤を1パート構成で設計しても処理剤としての安定性が確保できたこと、及び第4には高度に濃縮した状態でもその安定性が保たれることを見いだしたことである。

【0014】まず、第1点の安定性についてさらに説明する。漂白剤は現像銀を酸化する酸化剤であり、定着剤であるチオ硫酸塩は還元性であるので、本来共存すると不安定となる組み合わせである。その安定性は現像処理中に常時補充をされながら現像処理される漂白定着処理剤中では、実用可能なレベルであるが、長期間保存が考えられる処理剤の形態では安定性を保つことはできない。両者が共存できるようにpHの調節などによって酸化剤の酸化力を弱くして安定性を向上させると、漂白力の不足や発色の不完全などの欠陥が生じることは前記したとおりである。

【0015】しかしながら、本発明の漂白定着処理剤では、漂白剤である鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩が、銀を酸化する酸化剤であるにもかかわらず、定着剤であるチオ硫酸塩や保恒剤である亜硫酸塩との酸化反応速度が遅く、とくに充填されている漂白定着剤1リットル当たりへの酸素供給速度が10ミリリットル/hr以下になる容器に充填された場合、濃縮状態においても漂白剤と定着剤が安定に共存できる点が特長である。しかもこの漂白定着処理剤から調製した漂白定着液の現像銀を酸化する能力は、従来から用いられている鉄(II)・エチレンジアミン四酢酸錯塩とチオ硫酸塩を共存させた漂白定着液と少なくとも同レベルである。したがって、この漂白定着処理剤は、1パート化して漂白剤と定着剤を共存させてあるにもかかわらず、処理剤に通常要求される製造後12か月という有効期間に対処できる保存安定性を有し、かつ漂白定着能力も維持した漂白定着処理剤である。

【0016】本発明に用いられる2種の漂白剤は、その構成成分であるアミノカルボン酸に由来する左旋性、右旋性、ラセミ体などの光学異性体があるが、それらのいずれでも、またそれらの混合物でも本発明に用いることができる。しかしながら、意外な事実であるが、本発明に用いる鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩の各光学異性体の経時安定性や漂白力は同じではなく、

(S, S)体を主成分として調製した漂白定着剤は、現像銀に対する漂白力が特に強く、しかも定着剤に対する安定性もとくに高いので、本発明の特に優れた態様としてこの光学異性体を用いることができる。すなわち、漂白剤としては、鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩の50モル%以上が(S, S)体の鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および(S, S)体の鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩である場合が優れており、好ましくは75モル%以上、より好ましくは75モル%以上である場合が優れている。その中でも(S, S)体の鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩が好ましい。

【0017】ここで、処理剤と処理液の相違について付言しておく。鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩を含む漂白定着液を用いたカラー写真感光材料の処理方法は、特開平5-303186号、特開平5-333507号、特開平6-130587号、特開平6-242573号、特開平8-297356号の各公報に記載されているが、いずれもこの漂白定着液を環境安全性の高い処理液として用いることに関する公報であって、処理剤に関する記載はなく、まして1パート構成にしたときの処理剤安定性を示唆する記載はない。処理剤は、水で希釈又は水に溶解することによって処理液となるように設計された調合済みの処理薬品であり、①少なくとも12か月の保存安定性を必要とする(処理液は通常の稼働状態では最大30日程度の安定性があればよい)、②水で希釈または水に溶解が容易で作業性を損なわないこと、③輸送適性があること(つまり輸送上の経済性、安全性、取扱い性に支障がないこと)、④作業上の取扱い性の容易さや保存スペースの節約上単位処理量当たりの容積が小さいこと、⑤廃包材の量が少ないことなど、処理液に対する要求とは異なる品質特性が要求されている。したがって、処理剤を水で希釈して処理液としたときは、共通処方処理液であっても、処理剤としては、保存安定性をはじめ、各処理剤品質特性の充足度には相違がある。本発明によって得られる処理液は、公知の漂白定着液であるが、本発明の特徴は、処理液ではなく、上記の特性を具現した漂白定着処理剤であることにある。

【0018】また、(S, S)体の鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および(S, S)体の鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩が他の光学異性体よりも経時安定性において優れていることも従来知られていなかったことである。

【0019】つぎに、ポリエチレン又はポリエチレンテレフタレートを単一の構成樹脂とした処理剤組成物用容器について述べる。本発明の漂白定着処理剤は、前記した材質の容器に充填した形態をとる場合にその優れた安定性が発揮される。充填される処理剤の安定性を保つ上

で、容器の酸素透過性の大小は重要な要因である。すなわち、亜硫酸塩のような還元剤の酸化を防止するには酸素透過性の小さい容器に充填し、また鉄(III)エチレンジアミン四酢酸のような酸化剤の活性を保つには酸素透過性の大きい容器に充填するのが好ましい。しかしながら、酸化剤と還元剤の両者が共存する漂白定着剤では、酸素透過性の小さい容器に充填すると、鉄(II)エチレンジアミン四酢酸錯塩の生成が大幅に増加して漂白活性を喪失し、逆に酸素透過性の大きい容器に充填すると、亜硫酸塩が大幅に減少して硫化するために、適当な容器がないのが現状である。この現状を踏まえると、本発明は容易に想起できない構成を持っている。本発明による容器形態の保存においては、前記した鉄(III)錯塩の分解物の生成が起こらず、容器壁への沈析、汚れが著しく防止される。したがって、製造から使用されるまでの間、器壁への分解物の付着などの経時劣化が生じることなく、安定に輸送、保管することができる。また、後に説明する処理剤を容器ごと自動現像機に装着して、開栓して内容物を補充槽に取り出してから、容器内部を自動洗浄する現像処理方式システムを採用する場合には、本発明の漂白処理剤は、その高い安定性のゆえに容器壁の洗浄が容易であるので、とくに有利である。低密度ポリエチレン(LDPE)では、器壁への分解物の付着などの経時劣化が生じ、ポリプロピレンでは、十分に薄くても耐久性を維持できにくく、また塩化ビニル系の容器は、可塑剤が溶出するおそがある。

【0020】なお、本明細書において、漂白剤の呼称として、鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩、鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩およびその他後に記す各種鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩について分子中のカルボキシル基の塩の形について記載していないが、いずれの錯塩も、カルボキシル基がアルカリ金属塩、アンモニウム塩又は水素原子のままの非塩型のいずれであってもよく、以下の記述においてはこれらの塩の形の記載は省略する。

【0021】また、「パート」という用語について説明しておく。処理剤は通常種々の理由からその構成成分を1群のまま、または複数の群に別けた製品形態、つまり、1剤構成、2剤構成などの形態の製品となっている。これらは、国際規格ISO 5989の呼称にしたがって「1パート構成の処理剤」、「2パート構成の処理剤」などと呼ばれており、本明細書においてもこの表現を用いている。

【0022】さらに、本明細書に用いている用語について付記しておく。当業界では、製品としての「漂白処理剤」、「定着処理剤」とそれらの処理剤を構成する薬品成分である「漂白剤」、「定着剤」のいずれをも「漂白剤」、「定着剤」と呼んでいるが、本明細書では、製品を指す場合には「漂白処理剤」、「定着処理剤」、構成成分を指す場合には「漂白剤」、「定着剤」と呼ぶこ

ととする。また、「現像処理剤」という用語もキットの形態の製品全体を表す大概念の「現像処理剤」の場合とそれを構成する「発色現像処理剤」を表す小概念の場合の両方に用いられており、同様に「現像処理」という用語も、一連の現像処理全体を表す場合とその中の発色現像を表す場合の大小両概念の両方に用いられている。これらについても、本明細書では前後関係から誤解のない場合はそれぞれ同じ用語を用いることもある。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。はじめに本発明の漂白定着処理剤の濃縮度について述べる。濃厚液体処理剤の濃厚化の度合いを示す実用的な尺度として「濃縮度」が通常用いられる。濃縮度は、処理剤を水で希釈して目的とする処理液を調製したときに完成した処理液のものと液体処理剤に対する体積比によって表す。したがって、同一の組成の濃縮型処理剤であっても、その「濃縮度」は、厳密には使用液の濃度によって異なることになる。本明細書では、とくにこと断らないかぎり、「濃縮度」の基準となる使用液として、当業界（ミニラボ市場）でもっとも標準的なカラーペーパー用漂白定着使用液の濃度、つまり漂白剤0.1モル／リットルの濃度の漂白定着液を基準として用い、濃縮度は、この基準濃度の漂白定着液を調製するための希釈倍率で示している。

【0024】鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩は、水に対する溶解度は限られている。それでも漂白定着処理剤が漂白剤パートと定着剤パートの2パート構成であるならば、鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩の濃度をある程度高くできるが、1パート構成の漂白定着処理剤においては、鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩及びチオ硫酸塩の両方を主剤として必要な活性を保つために相当量を含んでいなければならないので、均一液相の処理剤では濃縮度を高くすることには制約がある。しかしながら、本発明における漂白定着剤組成物は、均一液相である必要はなく、水で希釈することによって漂白定着補充液を調製することができるのであれば、均一液相の組成物および沈殿物や懸濁物を含んだスラリー状組成物のいずれであってもよい。本発明における漂白定着剤組成物は、均一液相の組成物の場合には、好ましくは少なくとも1.3以上の濃縮度であり、より好ましくは1.5～2.5の濃縮度であって、その上限は、5.0以下であることが望ましい。漂白定着剤組成物が、スラリー組成物の場合には、その濃縮度は、1.5以上、好ましくは1.5～8.0、より好ましくは2.5～5.0である。その濃縮度の限界は、10.0である。

【0025】本発明の漂白定着処理剤は、主な漂白剤成分としては鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩のいずれか又はその両方からなるが、そのほかの鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩を漂白速度の迅速化や酸化

力の強化などの目的で副次的な漂白剤成分として含んでもよい。副次的な漂白剤成分としてはN-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミンモノ琥珀酸およびエチレンジアミン四酢酸の各鉄(III)錯塩の一つあるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

【0026】その場合でも、鉄(III)・エチレンジアミンジ琥珀酸錯塩および鉄(III)・エチレンジアミンジグルタミン酸錯塩の合計が全漂白剤の50～100モル%、好ましくは70～100モル%であり、副次的に用いられる各鉄(III)錯塩の合計が全漂白剤の50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。この範囲の共存量であれば、1パート構成で容器に充填された形態の本発明の処理剤は、実用範囲内で十分の保存安定性を維持している。

【0027】エチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸などの多価アミノカルボン酸は、アミノ酸とジハロアルカンとを反応させて得られる。たとえば、アスパラギン酸とジブromoアルカンを反応させてエチレンジアミンジ琥珀酸を得るJ. A. Neal, Inorganic Chemistry, vol. 7(11), 2405に記載の方法、アルカリ金属水酸化物の存在下でジクロロエタンとアスパラギン酸を反応させるWO96-01803号公報記載の方法、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属臭化物の存在下でジクロロエタンとアスパラギン酸を反応させる特開平10-175930号公報記載の方法などによって合成することができる。また(S, S)体のエチレンジアミンジ琥珀酸およびエチレンジアミンジグルタミン酸は、原料アミノ酸にL-琥珀酸やL-グルタミン酸を用いて上記の合成方法例えば特開平10-175930号公報記載の方法を用いて合成できる。

【0028】本発明の漂白定着処理剤は、下記一般式(I)で示されるジカルボン酸および一般式(II)で示されるイミダゾール誘導体から選ばれる化合物を含有させることによって、濃縮状態での容器壁への付着、汚れがさらに防止され、より濃縮された状態での本発明の効果をさらに向上させることができる。これらの化合物の作用機構は不明であるが、いずれも鉄(III)イオンに対して弱い錯形成能を持っていることから、漂白剤のキレート構造を強化する作用を有しているものと推定している。

#### 【0029】一般式(I)

$R(COO)_2$

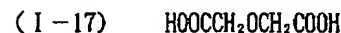
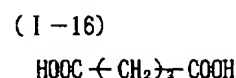
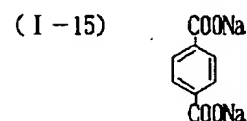
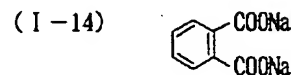
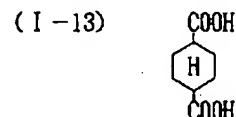
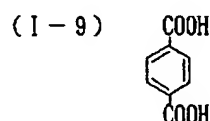
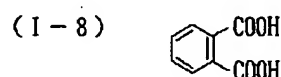
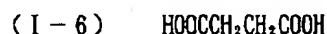
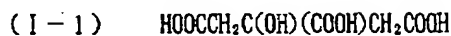
一般式(I)において、Rは単結合又は2価の基を表し、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基を表す。Rが表す好ましい2価の基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アルキレンチオアルキレン基、シクロアルキレン基およびフェニレン基である。これらのアルキレン基およびアルケニ

レン基の炭素数は、1～6で、水酸基又はカルボキシル基が置換してもよい。また、アルキレンオキシアルキレン基及びアルキレンチオアルキレン基を構成するアルキレン基は炭素数が1～4で、さらに単素数1～3のアルキル基が1～2個置換してもよい。シクロアルキレン基およびフェニレン基には、単素数1～3のアルキル基、水酸基、カルボキシル基が1～2個置換していてもよく、そのシクロアルキレン基の炭素数は、1～7である。

【0030】一般式(I)で表されるジカルボン酸の具体例には、グリコール酸、クエン酸、酒石酸のほか、下記例示化合物I-1～I-17で表されるジカルボン酸が挙げられるが、本発明に用いられる一般式(I)の化合物はこれらに限定されない。また、これらは2種以上の化合物を併用してもよい。

【0031】

【化1】



【0032】一般式(II)

$(\text{R}^1)_n \text{A}$

一般式(II)において、 $\text{R}^1$ は水素原子、アミノ基または水酸基が置換してもよい炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基及びハロゲン原子を表し、 $\text{R}^1$ が複数の場合は互いに同じでも異なってもよい。 $\text{R}^1$ が表すアミノ基にはメチル基またはエチル基が1又は2個置換していてもよい。また、アルキル基及びアルケニル基には炭素数1～3のアルキル基が置換してもよい。 $n$ は1～3の整数である。Aはイミダゾリル基を表す。

【0033】以下に一般式(II)で表されるイミダゾール化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる一般式(II)の化合物はこれらに限定されない。

1-メチルイミダゾール

2-メチルイミダゾール

4-メチルイミダゾール

4-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール

4-(2-アミノエチル)イミダゾール

2-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール

2-エチルイミダゾール

2-ビニルイミダゾール

4-プロピルイミダゾール

2,4-ジメチルイミダゾール

2-クロロイミダゾール

4,5-ジ(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール

イミダゾール

【0034】一般式(I)のジカルボン酸を漂白定着剤に添加する場合、通常緩衝性塩として添加される酢酸と



共存させてもよいし、また、酢酸を減量したり、酢酸をこのジカルボン酸に置き換えてもよい。共存させる場合は、酢酸の量の0.2~1.5倍(モル比)の一般式(I)の化合物が添加される。好ましくは、0.5~1.0倍である。また、置き換える場合は、置き換える酢酸の量の0.4~2.5倍(モル比)、好ましくは、0.8~1.5倍である。酢酸及びジカルボン酸の合計の添加量は、緩衝能が十分であるかぎり、広い濃度範囲で添加できるが、その好ましいモル比率は、鉄(III)イオン1.0に対して0.1~2.0である。好ましくは、0.5~2.0倍である。一般式(II)の化合物を漂白定着剤に添加する場合、その好ましいモル比率は、鉄(III)イオン1.0に対して0.2~2.0である。好ましくは、0.5~1.5倍である。なお、通常漂白定着剤などの鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩組成物では、鉄(III)イオンに対してアミノポリカルボン酸を1~10モル%程度過剰に含んでおり、本発明においても同じである。

【0035】漂白定着処理剤に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどチオ硫酸塩のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。漂白定着処理剤には、定着促進などの目的で副次的に他のハロゲン化銀溶解剤を加えてもよい。副次的に添加できる適当なハロゲン化銀溶解剤は、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素、エチレンチオ尿素などのチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上処理剤成分として添加して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着処理剤も用いることができる。

【0036】漂白定着処理剤において、主な定着剤であるチオ硫酸塩の量は、定着剤及び副次的に加えてもよいハロゲン化銀溶解剤の全量の60~100モル%であり、副次的に加えてもよいハロゲン化銀溶解剤は全量の40モル%を超えることはない。また、チオ硫酸塩の中では、特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。漂白定着処理剤1リットルあたりの定着剤の量は、0.5~4モルが好ましく、更に好ましくは0.5~3.0モルの範囲である。なお、本明細書において「定着剤」はチオ硫酸塩を指しており、上記の副次的に添加してもよいハロゲン化銀溶解剤は含めない。

【0037】漂白定着処理剤には、脱銀促進性を有する化合物を添加して、処理の迅速化と銀除去性能の向上を図ることができる。この目的に適した化合物には、特開平8-297356号及び特開平8-137070号の各公報に開示された1,2,4-トリアゾリウム-3-

スルフィド型のメソイオン化合物(代表例1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-スルフィド)、特開平8-292510号公報に開示された $\text{R-SO}_2\text{M}$ (Rはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基)型のスルフィン酸類(代表例、フェニルスルフィン酸)および特開平9-005964号公報に開示された3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール型のメルカプト化合物(代表例、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール-1-メチルスルホン酸)であり、これらの一つ以上を0.001~0.1モル/リットルの濃度で処理剤組成物中に添加することができる。

【0038】また、漂白定着処理剤には、銀スラッジの生成を防止するために、銀塩形成性の化合物を添加することができる。この目的に適した化合物には、特開平8-204980号公報に開示されたグアニジンのN-アミノ置換又はN-アルコキシ置換誘導体(そのほかにアルキル基などが置換してもよい)、(代表例、N-(ジ-n-ブチルアミノプロピル)グアニジン、N-(ジ-n-プロピルアミノエチル)グアニジン)、特開平9-211820号公報に開示された2-メルカプトアゾール誘導体及び2-メルカプトピリミジン誘導体(代表例、2-メルカプト-5-アセトアミドチアアゾール、2-メルカプト-4-メチル-5-アミノピリミジン)であり、これらの一つ以上を0.001~0.1モル/リットルの濃度で処理剤組成物中に添加することができる。

【0039】本発明に係わる漂白定着処理剤のpHは、3~8が好ましく、4~7がより好ましい。pHがこれより低いと漂白能は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと漂白が遅れ、かつステインが発生し易くなる。pHを調整するためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加することができる。漂白定着処理剤を希釈して調製した漂白定着補充液および処理槽内の母液もほぼ同じpH値の範囲が好ましい。

【0040】また、漂白定着処理剤には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。漂白定着処理剤には、保恒剤として亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など)、重亜硫酸塩(例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など)やメタ重亜硫酸塩(例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など)等の亜硫酸イオン放出性化合物、前にも述べたp-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有さ



せてもよい。その場合は、これらの化合物の添加量は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02～0.8モル/リットルであることが好ましい。

【0041】漂白定着処理剤用の保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸、カルボニル重亜硫酸付加物又はその他のカルボニル化合物等を添加しても良い。更には緩衝剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。本発明にかかわる漂白定着処理は処理時間5～240秒、好ましくは10～60秒である。処理温度は25℃～60℃、好ましくは30℃～50℃である。また、補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり20ミリリットル～250ミリリットル、好ましくは30ミリリットル～100ミリリットル、特に好ましくは35ミリリットル～60ミリリットルである。

【0042】次に漂白定着処理剤を充填する容器について説明する。本発明の漂白定着処理剤の容器は、充填された漂白定着処理剤1リットルあたりの酸素供給速度が、10ミリリットル/hr以下になるものであり、好ましくは8ミリリットル/hr以下になるものであり、特に好ましくは5ミリリットル/hr以下になるものである。酸素供給速度の下限はゼロでも良いが、実際の容器の密閉性を踏まえた下限は0.1ミリリットル/hr程度である。なお、ここでいう酸素供給速度は、以下の方法で測定したものと定義される。

①容器内部に窒素ガスを密封し、これを25℃、相対湿度50%で、酸素：窒素＝20：80（体積比）の環境下に24時間放置する。

②容器内部の酸素体積（ミリリットル）を熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフで測定する。

③得られた値を24で除し、更に充填する漂白定着処理剤の体積(1)で除す。

このような酸素透過性は容器の厚みと種々の材質の選択で実現できるが、容器壁への沈析や汚れの付着の少なさ、廃プラスチックの減量やリサイクルの観点から、高密度ポリエチレンまたはポリエチレンテレフタレートを一構成樹脂とした容器が好ましい。本発明のポリエチレン又はポリエチレンテレフタレート製の容器は、上記のように処理剤の安定性に悪影響（たとえば壁面の析出促進など）を及ぼさないことのほかに、漂白成分、定着成分のいずれにも化学的に安定であること、しかも再生使用が可能であり、かつ安価でもあることなどの利点も有している。この点で容器としてはポリエチレン又はポリエチレンテレフタレート製の容器が好ましい。とりわけポリエチレン又はポリエチレンテレフタレートを単一の構成樹脂材料とした容器が好ましい。

【0043】本発明の漂白定着処理剤用の容器としてポリエチレン容器を使用する場合、低密度ポリエチレン（以後LDPEと略して呼ぶ）、中密度ポリエチレン（以後MDPEと略して呼ぶ）および高密度ポリエチレン（以後HDPEと略して呼ぶ）のいずれでも使用する

ことができる。好ましい態様は、容器本体をHDPEで成形し、キャップ及びバックング部材などは別のHDPEあるいはLDPEで成形するのが好ましい。本発明に好ましく使用されるHDPEは、密度が0.941～0.969のものである。この密度範囲のポリエチレンは、チーグラー法やフィリップス法などいわゆる中圧法及び低圧法に属する重合法によって製造され、分岐が少ない線状分子でそれだけに結晶化度が高いことが知られている。また、LDPEは、高圧重合法で合成され、その密度は、0.910～0.925であり、HDPEに較べて分岐が多い構造なのでそれだけにかさ高く、柔軟性と耐衝撃性に富んでいるので、上記した部品には好都合である。

【0044】本発明に用いられる容器としては、上記の密度範囲のHDPEを用いるのがよいが、さらにそのHDPEのメルトインデックス（ASTM D1238に規定された方法で、温度190℃で押し出し圧力2.16kgで測定）が、0.3～7.0g/10min、好ましくは0.3～5.0g/10minであるものが好ましい。この範囲にあると漂白定着処理剤用の容器として安定であるだけでなく、発色現像処理剤用の容器に用いた場合に、経時によるHDPE容器の着色や容器の内壁へ着色物の付着が防止されるので、発色現像処理剤と漂白定着処理剤の容器を共通化した処理剤キット、あるいはそれを一体化したカートリッジを構成するのに好都合である。メルトインデックスの値がこの範囲にあると、ミニラボ用途に適する比較的薄肉の0.5～3.0リットル入り程度の小型ボトルを成形し易く、そのため、本発明の目的に適う容器厚みの均一性が優れ、寸法精度が高い容器を成形できる。しかし、本発明の漂白定着処理剤用のポリエチレン容器は、上記材質のHDPEに限られるものではない。本発明における好ましい容器の厚みは、材質によって異なるが、好ましくは0.1～2.0mm、とくに好ましくは0.3～1.5mm、より好ましくは0.4～1.0mmである。

【0045】ポリエチレンボトルの成形は、射出成形、ブロー成形（射出ブロー成形、押出しブロー成形を含む）、押出し成形、真空成形等の成形方式があり、目的に応じた成形方式を採用することができる。本発明に用いるHDPEボトルの本体は、ブロー成形法で製造するのが好ましく、とりわけ射出ブロー成形法によって製造するのが好ましい。さらに射出ブロー成形後延伸するのもよい。また、キャップは射出成形又は射出ブロー成形で製造することが好ましい。

【0046】漂白定着処理剤組成物の容器に用いるHDPEでは、樹脂材料中に添加物を加える場合は、処理剤容器の共用可能性の観点から、漂白定着処理剤組成物にもアルカリ性現像処理剤組成物にも悪影響しない添加物を用いたHDPEが好ましい。このような添加物としては、カーボンブラックやチタンホワイト、カルシウムシ

リケート、シリカなど顔料、炭酸カルシウム、2、6-ジ-*n*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)などの添加剤、ジセチルサルファイド、トリス(ラウリルチオ)フォスファイト、その他アミン系、チオエーテル系、フェノール系などの既知の酸化防止剤、ステアリン酸又はその金属塩などのすべり剤、2-ハイドロキシ-4-*n*-オクチルオキシベンゾフェノンを始めとするポリエチレンに相溶性のある既知の紫外線吸収剤、ポリエチレンに相溶性のある既知の可塑剤などを必要によって添加してもよい。これらの添加剤の総量は、プラスチック原料混和物の総量の50%以下であることが望ましい。好ましくはポリエチレンの比率が85%以上で可塑剤を含まないものがよく、より好ましくはポリエチレンの比率が95%以上で可塑剤を含まないものがよい。

【0047】また、容器のキャップについては、必ずしもHDPEである必要はなく、例えばLDPEでもよいが、HDPEであることが好ましい。しかし、HDPEであっても、容器本体と同一の密度、メルトインデックスをもつHDPEである必要はなく、キャップとしての成形しやすさや容器本体の口部との勘合部の機密性によって適当なグレードのHDPEを選ぶことができる。また、HDPEのキャップのシール部分つまり容器本体の口部との勘合部のみを密度が0.91~0.94のLDPEやMDPEとすることもできる。このような僅かのLDPEやMDPEの使用はポリエチレンの再生使用に影響を与えない。

【0048】本発明の濃厚液体現像剤組成物を充填する容器の形状と構造は、目的に応じて任意に設計できるが、一般的な定型ボトル構造のほか、特開昭58-97046号、同63-50839号、特開平1-235950号、特開昭63-45555号などに記載の伸縮自在型、特開昭58-52065号、同62-246061号、同62-134626号などに記載のフレキシブル隔壁つきのものでも使用することが可能である。

【0049】本発明において、現像処理剤との容器の共用を考慮しない場合には、ポリエチレンテレフタレート(PET)の容器を用いることも好ましい。この樹脂はポリエステル樹脂に共通の弱点として酸あるいはアルカリ加水分解されやすい。しかし、漂白定着剤は、強い酸性でも強いアルカリでもないものでポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂でも加水分解に対して安定であり、しかも処理剤容器として十分の物理的強度をもっている。ブロー成形によって濃縮形の漂白定着剤に適した容器を作る事ができる。中でも射出成形を行ってプリフォームと呼ばれる形を作っておき、ついで金型に移してブロー成形し、2軸延伸を行った成形容器が好ましい。この樹脂は、着色用の染料を添加して着色容器としても使用できる。また、通常可塑剤などの添加物を用いないが、ガラス繊維を添加して強化してあってもよい。写真用容器として物理的強度および耐衝撃性の面で優れてい

る。

【0050】本発明の漂白定着処理剤は、発色現像処理剤や、場合によっては安定液用処理剤などと組み合わせてキットに構成する。キットは、取扱い性、輸送性などから一つの容器に一括して収納して一体化したカートリッジ形態とするのがミニラボ向けに適した一つの態様である。カートリッジの材質は、耐衝撃性もあり、軽量でかつ低コストでもある段ボール製、木製あるいはプラスチック製が適している。

【0051】次に本発明の漂白定着処理剤を使用する好ましい現像処理装置の態様について説明する。

【0052】本発明の容器入りの漂白定着処理剤は、自動開栓して自動調合する方式の現像処理装置とを組み合わせ使用するのに適している。この装置では、処理剤組成物を充填した容器を装着して容器内部の組成物を現像補充槽あるいは直接現像槽に排出したのち、容器内を一定量の水で洗浄するとともに洗浄に用いた水も補充槽に導入して補充液の調製用水として使用し、そのようにして得た補充液を用いて現像する方式を採用している。この現像操作方式は、本発明の容器の壁に付着物がつきにくく、洗浄が容易であるという利点をとくに有効に利用している方式である。容器内を一定量の水で洗浄するにはスプレー方式の洗浄がとくに好ましいが、必ずしもこれに限定されない。現像処理装置に処理剤容器を装着する場合、処理剤が現像、漂白定着などの各処理剤容器が一つの収納ケースに入れられたカートリッジ構成をとってあると、装着や取り出し作業が一括して行われて一層省力的な現像作業が行われる。

【0053】この場合、現像剤組成物の容器を自動現像機に装填すると、自動的に容器の蓋が開栓され、流動性の内容物が円滑に排出される仕組みが備えられる。また、特開平6-82988号、特開平8-220722号などの各公報に開示された方法によって容器内部は洗浄水のスプレーによって人手をかけずに清浄になり、クリーンに扱って廃容器のリサイクルも簡単となる。しかも洗浄水は現像補充液などの調製用水の一部として利用されるので、廃液とはならない。

【0054】この実施の形態を図によってさらに説明すると、図1のプリンタープロセッサ10において、左半部10Aがプリンター部であり、右半部がプロセッサ部である。キットを構成する現像処理剤、漂白定着処理剤などの処理剤容器は、カートリッジの形で、一括して現像処理装置の処理剤容器収納部303に容器の口部を下にした状態で装着される。点線301は、処理剤カートリッジが装着されることを示している。写真処理剤用容器としてのボトル300の構成を図2によって説明する。図2に示されるように、ボトル300はボトル本体302を備えている。ボトル本体302は、本実施態様では、中空の角柱状に形成されている。また、ボトル本体302の上端部は漸次縮径されたテーパ状とされてお

り、外周部に雄ネジ304がきられた円筒状の首部306が形成されている。この首部306の上端部は開口されており、この開口部を介して上述した補充液の出し入れができる。ただし、この首部306の上端部は、ポリエチレン(LDPE)プレート部材308が配置されていて使用時までにはシールされている。このプレート308部材には十字型の薄い切り込みが設けられて、ボトル内容物を流しだすための窄孔ノズルで破りやすい工夫がされている。

【0055】また、ボトル300は、固定部材としてのキャップ310を備えている。このキャップ310は、首部306へ向けて開口した有底筒状に形成されており、その内周部には首部306へ形成された雄ネジ304に対応した雌ネジ318がきられ、首部306へ螺合可能であり、首部306へ螺合することにより、キャップ310の底部312でポリエチレンプレート308を押さえ、ポリエチレンプレート308を首部306へ固定できる。また、キャップ310の底部312には円形の開口部314が形成されており、キャップ310を嵌めた状態でプレート308を穿孔できる。

【0056】このボトルは、逆さの状態では現像処理機の補充部に装着され、窄孔ノズルが下部からポリエチレンプレート部材308を破り、内容物を補充槽に投入する仕組みとなっている。図3は、窄孔ノズルがポリエチレンプレート部材308を破った状態を示しており、内容物は補充槽に排出される。続いて窄孔ノズルに付属している噴射ノズル214から洗浄水が噴射されて容器内部を洗浄し、その洗浄廃水も補充槽に投入されて処理剤から補充液を調製するための希釈水の一部として使用される。以上に漂白定着処理剤容器を自動現像機に装着して使用する本発明の好ましい態様を述べたが、本発明の適用対象は、この種の自動開栓型処理液調製・補充方式の現像処理に限定されない。

【0057】次に本発明の漂白定着処理剤が使用されるカラー現像処理、処理液および工程について説明する。現像処理工程は、発色現像、脱銀、水洗又は安定化、および安定化の各工程からなる。カラーリバーサルフィルムの現像処理の場合は、黑白現像(第1現像)、かぶらせ浴、中和浴などの付加的な工程を伴う。

【0058】発色現像工程には、発色現像処理剤から現像補充液および現像液が調製されて用いられる。その中には、カラー現像主薬を含有するが、好ましい例は公知の芳香族第1級アミン発色現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。また、近年黑白感光材料の中には、カプラーを黒色に発色するように添加しておき、汎用の一般の発色現像液を用いて黑白画像を形成するものもあるが、以下の発色現像液は、この種の感光材料の処理にも適用される。

【0059】1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジ

アミン

2) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン

3) 4-アミノ-N-(β-ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン

4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

5) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルアニリン

6) 4-アミノ-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)-3-メチルアニリン

7) 4-アミノ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)-3-メチルアニリン

8) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルアニリン

9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

10) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-メトキシエチル)-3-メチルアニリン

11) 4-アミノ-N-(β-エトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン

12) 4-アミノ-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル)-3-メチルアニリン

13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル)-3-メチルアニリン

15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン

16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン

17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0060】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましい主薬としては例示化合物5), 6),

7), 8)及び12)であり、その中でも化合物5)と8)が多用される。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの塩の形である。発色現像処理剤組成物は、使用に際して水と定められた比率で混合されて現像補充液(またはさらに希釈した現像液)の形の使用液にして用いるが、使用液中の該芳香族第1級アミン現像主薬の濃度は現像液1リットル当たり好ましくは2ミリモル〜200ミリモル、より好ましくは12ミリモル〜200ミリモル、更に好ましくは12ミリモル〜150ミリモルである。

【0061】発色現像液には、通常ヒドロキシルアミン誘導体又はその塩あるいは、N-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩を加えることが多いが、保恒剤としては、アルカノールアミン類、ヒドロキシルアミン誘導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、

$\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、ポリエチレンイミン類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。処理剤組成物を構成する場合に、これらの補恒剤は主薬とは別の処理剤パートとして構成するのが好都合のことが多い。

【0062】発色現像液（とくにカラープリント材料用現像液）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充液には添加不要のことが多い。臭素イオンの含有に関しても塩素イオンの場合と同じ事情にある。発色現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/リットル程度、プリント材料の処理では、 $1.0 \times 10^{-3}$ モル/リットル以下である。

【0063】現像処理される感光材料がカラー印画紙の場合は、画面の背景の白地が白いことが重要な画質特性なので、スチルベン系蛍光増白剤、とくにジ(トリアジルアミノ)スチルベン系や、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系の蛍光増白剤を発色現像液に添加することもある。このスチルベン系蛍光増白剤は、発色現像液のほか、脱銀液あるいは感光材料のいずれにも添加できる。発色現像液中に含ませる場合は、その好適濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルであり、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルである。

【0064】発色現像液や現像補充液はpH9.5以上、より好ましくは10.0～12.5で用いられる。pHを安定に保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、上記の炭酸塩の外に、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、アロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。該緩衝剤の量は、希釈調製した発色現像補充液中の濃度が、0.01～2モル/リットル以上、特に0.1モル/リットル～0.5モル/リットルとなるように組成物中に添加される。

【0065】発色現像処理剤組成物には、その他の発色現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防

止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンスルホン酸、エチレンジアミンN,N-ジ琥珀酸、N,N-ジ(カルボキシラート)-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ琥珀酸、トランスシロヘキサレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量は発色現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1リットル当り0.1g～10g程度になるように添加する。

【0066】発色現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、数多くの公報に表わされる公知のチオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ヒラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0067】また、発色現像液には、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、アルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。又、ポリアルキレングリコール類、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。以上に本発明の漂白定着処理剤と組み合わせ用いられる発色現像組成物及びそれから調製される発色現像補充液又は現像液について説明した。

【0068】発色現像の処理温度は、現像処理される感光材料がカラープリント材料の場合、30～55℃であり、好ましくは35～55℃であり、より好ましくは38～45℃である。現像処理時間は、5～90秒であり、好ましくは、15～60秒である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり15～600m

1が適当であり、好ましくは15～120ミリリットル、特に好ましくは30～60ミリリットルである。

【0069】一方、カラーネガ、カラーレバーサルフィルムの発色現像処理の場合は、現像温度は20～55であり、好ましくは30～55℃であり、より好ましくは38～45℃である。現像処理時間は、20秒～6分であり、好ましくは、30～200秒である。また、とくにカラーレバーサルでは1～4分が好ましい。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり100～800mlが適当であり、好ましくは200～500ミリリットル、特に好ましくは250～400ミリリットルである。

【0070】また、本発明の漂白定着処理剤は、カラー写真感光材料用の脱銀工程に用いられるが、脱銀工程の構成は、つぎに示すように色々な形態を取ることが可能である。本発明の漂白定着処理剤は、漂白定着補充液に調製されて漂白定着槽に添加され、通常この工程のみで脱銀工程が構成されるが、下記に示すように漂白あるいは定着工程が付加されることもある。

【0071】代表的なカラー現像処理の脱銀工程の構成

- (工程1) 漂白定着
- (工程2) 漂白-漂白定着
- (工程3) 漂白-漂白定着-定着
- (工程4) 定着-漂白定着
- (工程5) 漂白定着-定着

また、これらの漂白、漂白定着、定着工程の個々の工程は、必要により複数浴に仕切られて、カスケード方式を採用することもある。

【0072】漂白定着処理剤およびそれから得られる処理液の組成、漂白定着工程の温度、処理時間などの条件についてはすでに説明したが、この工程について若干の補足を行う。本発明に用いられる漂白定着液は、長時間、連続的な処理を行う場合は、エアレーションを実施することが写真性能を安定に保持するので好ましい。エアレーションには当業界で公知の手段が使用でき、空気の吹き込みやエゼクターを利用した空気の吸収などが実施できる。空気の吹き込みに際しては、微細なボアを有する散気管を通じて、液中に空気を放出させることが好ましい。このような散気管は、活性汚泥処理における曝気槽等に、広く使用されている。しかし、過度のエアレーションは、処理液成分の無用な酸化をもたらすので避ける必要がある。エアレーションに関しては、イーストマン・コダック社発行のZ-121、ユージング・プロセス・C-41第3版(1982年)、BL-1～BL-2頁に記載の事項を利用できる。漂白能を有する処理液を用いた処理に於いては、攪拌がされていることが好ましく、その実施には特開平3-33847号公報の第8頁、右上欄、第6行～左下欄、第2行に記載の内容が、そのまま利用できる。

【0073】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強

化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0074】本発明に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0075】また、本発明の漂白定着液は、処理に使用後のオーバーフロー液を回収し、成分を添加して組成を修正した後、再利用することが出来る。このような使用方法は、通常、再生と呼ばれるが、本発明はこのような再生も好ましくできる。再生の詳細に関しては、富士写真フイルム株式会社発行の富士フイルム・プロセッシングマニュアル、フジカラーペーパー、プロセスCP-45X(1991年10月改訂)第12頁～13頁に記載の事項が適用できる。

【0076】本発明の漂白定着処理剤を用いる現像処理工程において、さらに漂白工程が漂白定着工程の前に付加される場合、その漂白液、および漂白処理剤には、公知の漂白剤を用いることができるが、なかでも鉄(III)の有機錯塩(例えばアミノポリカルボン酸類の錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましく用いられる。

【0077】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、またはそれらの塩を列举すると、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸(S、S体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、

イミノ二酢酸などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸(S, S体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニン酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(III)錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、磷酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。

【0078】これらの鉄(III)有機錯体の添加量は補充液中で0.01~1.0モル/リットル、好ましくは0.05~0.50モル/リットル、更に好ましくは0.10~0.50モル/リットルであり、漂白剤処理剤は希釈によってこの濃度の補充液となるように設計される。

【0079】処理される感光材料がカラーネガ、カラーリバーサルフィルムの場合は、漂白時間は、通常10秒~6分30秒、好ましくは30秒~4分30秒であり、カラープリント材料用の漂白処理では、10秒から1分である。

【0080】漂白液のその他の成分および定着液に添加される成分は、すでに説明した本発明の漂白定着処理剤及びそれから調製される漂白定着液と実質的に同じであるのでここでは省略する。

【0081】定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗又は水洗代替安定液処理、安定液処理あるいはその両方を行うのが一般的である。水洗又は水洗代替安定液処理(以下まとめて水洗処理として述べる)工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)や用途、水洗水温、水洗タンクの数(段数)、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p.248~253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3~15が好ましく、特に3~10が好ましい。

【0082】多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-28838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。

また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0083】更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜pHに調製するための緩衝剤や、アンモニウム化合物があげられる。また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ヒルビンアルデヒドなどのアルデヒド類、米国特許第4786583号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平2-153348号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4921779号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、欧州特許公開公報第504609号、同519190号などに記載のアゾリルメチルアミン類などが添加される。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。

【0084】更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明に係わる処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号公報等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。その他、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

【0085】脱銀処理後に用いられる水洗液又は安定液としていわゆるリンス液も同様に用いられる。水洗水又は安定液の好ましいpHは4~10であり、更に好ましくは5~8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には20℃~50℃、好ましくは25℃~45℃である。水洗又は安定液処理の工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが



可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0086】本発明の漂白定着処理剤を使用する現像処理方法の適用対象であるカラー写真感光材料について説明する。本発明の処理剤は、撮影用、プリント用を問わずカラー写真感光材料一般に適用することができる。すなわちカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、カラー印画紙の何れの現像処理にも適用でき、また一般用、映画用、プロフェッショナル用のいずれにも適用できる。とくに発明の効果が大きく、好ましい適用対象は、カラーペーパーおよびカラーリバーサルペーパーであり、中でもカラーペーパーである。

【0087】感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光層ユニットを少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。その感光層ユニットは青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有しており、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、それらの感光層ユニットが重層される。上記のハロゲン化銀感光層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。

【0088】これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各感光層ユニットを構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE1、121、470、GB923、045、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号の各公報に記載されているように支持体上にいろいろの配列をとることができる。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光層(BL)/高感度青感光層(BH)/高感度緑感光層(GH)/低感度緑感光層(GL)/高感度赤感光層(RH)/低感度赤感光層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。そのほか、特公昭55-34932号公報、特開昭56-25738号および同62-63936号に記載されているように、GL、RL、BLの各々の構成層を必ずしも一体の重層構成にまとめる必要はなく、低感度層又は高感度層が分離した層構成もとることができる。

【0089】また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合

でも、特開昭59-202464号のように異なる構成も可能である。色再現性を改良するために、US4、663、271号、同4、705、744号、同4、707、436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL、GL、RL等の主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置してもよい。

【0090】カラーペーパーなどのポジ材料としての感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀含有率が少なくとも95モル%で残りが臭化銀であり、実質的に沃化銀を含まないハロゲン化銀粒子からなることが好ましい。ここで「実質的に沃化銀を含まない」とは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下、更に好ましくは0モル%を意味する。また上記のハロゲン化銀乳剤は迅速処理性の観点から、特に塩化銀含有率が98モル%以上のハロゲン化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀のなかでも塩化銀粒子の表面に臭化銀局在相を有するものが、高感度が得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。

【0091】少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有されるハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布の変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)が15%以下であるものが好ましく、10%以下の単分散乳剤がより好ましい。また広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を2種以上同一層中に混合して使用するのが好ましい。このとき、各々の単分散乳剤はその平均粒子サイズが15%以上異なるのが好ましく、20~60%異なるのがより好ましく、更には25~50%異なるのが特に好ましい。また各々の単分散乳剤の感度差は0.15~0.50logEであることが好ましく、0.20~0.40logEであることがより好ましく、0.25~0.35logEであることが更に好ましい。

【0092】ポジ画像を得るには、実質的に沃化銀を含有しない塩化銀含有率95モル%以上の塩臭化銀に鉄および/またはルテニウムおよび/またはオスミウム化合物をハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル含有させ、かつ臭化銀局在相中にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルのイリジウム化合物を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることが有効である。

【0093】撮影目的のカラー感光材料、例えば多層カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムには、主として沃臭化銀の内部構造を持つ平板粒子や非平板型多重構造粒子が用いられる。好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲ



ン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No. 17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No. 18716（1979年11月）、648頁、同No. 307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリグマンら著「写真乳剤の製造と塗布」フォーカルプレス社刊（V.L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0094】US3, 574, 628、同3, 655, 394およびGB1, 413, 748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子はガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutof, *Photographic Science and Engineering*）、第14巻248～257頁（1970年）；US4, 434, 226、同4, 414, 310、同4, 433, 048、同4, 439, 520およびGB2, 112, 157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものである内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0095】本発明の対象となるハロゲン化銀写真感光

材料には、従来公和の写真用素材や添加剤を使用できる。本発明の目的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテートなどの透明フィルム支持体、及びポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテート、紙などに光反射層を設けた反射型支持体が好ましく、後者では複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0096】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3重量%であり、更に好ましくは0.001～0.5重量%である。

【0097】本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を該感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上（より好ましくは14重量%以上）含有させるのが好ましい。

【0098】また、本発明に係わる感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防黴剤を添加するのが好ましい。

【0099】本発明に係わる感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されてもよい。露光方法としては低照度露光でも高照度短時間露光でもよく、特に後者の場合には一画素当たりの露光時間が $10^{-4}$ 秒より短いレーザー走露光方式が好ましい。

【0100】本発明に係わる感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、欧州特許EP0,355,660A2号、特開平2-33144号及び特開昭62-215272号の明細書に記載されているものあるいは次の表1に挙げたものが好ましく用いられる。

【0101】

【表1】

(表1)

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁
強色増感剤		~ 649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、	25~26頁	649頁右欄	873頁
フィルター		~ 650頁左欄	
染料、紫外			
線吸収剤			
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
7. 可塑剤、	27頁	650頁右欄	876頁
潤滑剤			
8. 塗布助剤、	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
表面活性剤			
9. スタチック	27頁	650頁右欄	876~877頁
防止剤			
10. マット剤			878~879頁

【0102】本発明の適用対象の感光材料には、欧州特許EP0,277,589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物をピラゾロアゾールカプラーや、上記ピロロトリアゾールカプラー、アシルアセトアミド型イエローカプラーと併用するのが好ましい。

【0103】またシアンカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されていたようなフェノール型カプラーやナフトール型カプラーの他に、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0333185A2号、特開昭64-32260号、欧州特許EP0456226A1号明細書、欧州特許EP0484909号、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号に記載のシアンカプラーの使用してもよい。特に、特開平5-150423号、同5-255333号、同5-202004号、同7-048376号、同9-189988号などの公報に記載のピロロトリアゾール誘導体をシアンカプラーとして含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理への適用も有効である。しかし、もちろんピロロトリアゾール型カプラー以外のシアンカプラーを含んだ感光材料も本発明の方法が適用できる。

【0104】マゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーのほかに、国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号や同WO92/18903号に記載のものも好ましい。これらの5-ピラズロンマゼンタカプラーの他にも、公知のピラゾロアゾール型カプラーが本発明に用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報、特開昭61-65246号、特開昭61-14254号、欧州

特許第226,849A号や同第294,785A号に記載のピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

【0105】イエローカプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド型カプラーが好ましく使用されるが、中でも、欧州特許EP0447969A号、特開平5-107701号、特開平5-113642号、欧州特許EP-0482552A号、同EP-0524540A号等に記載のカプラーが好ましく用いられる。

【0106】本発明の適用対象となるカラーネガフィルムは、磁気記録層を有する場合が好ましい。本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金などを使用できる。

【0107】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。例えばポリウレタン樹脂、ポリウレタン・ポリエステル樹脂、ビニル系共重合体、セルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。

【0108】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を

付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。磁気記録層を有する感材についてはUS5,336,589、同5,250,404、同5,229,259、同5,215,874、EP466,130に記載されている。

【0109】またこれらの適用対象の感光材料明においては帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。また、感光材料は滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上であり、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等が好ましい。

【0110】感光材料にはマット剤を含むことが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子、コロイダルシリカなどが好ましい。

#### 【0111】

【実施例】以下、実施例によって本発明の態様と効果をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0112】実施例-1

本発明の漂白定着処理剤の発明の目的に係わる諸性能をつぎに示す試験によって評価を行った。

【0113】(1) 現像処理に使用した感光材料  
紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。以下に示す乳剤の平均粒子サイズとは、いわゆるプロジェクションエリア法によって測定された粒子の面積の換算直径の平均値である。

#### 【0114】(塗布液の調整)

##### 第五層塗布液調製

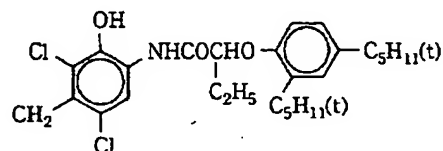
下記構造のシアンカブラーAを12g、シアンカブラーBを100g、シアンカブラーCを50g、色像安定剤(Cpd-6)62g、色像安定剤(Cpd-7)13

g、色像安定剤(Cpd-9)38g、色像安定剤(Cpd-14)12g、色像安定剤(Cpd-15)110g、色像安定剤(Cpd-16)62g、色像安定剤(Cpd-17)74g、色像安定剤(Cpd-18)74g、色像安定剤(Cpd-19)40gを、溶媒(Solv)140g及び酢酸エチル350mlに溶解し、この液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム200mlを含む10%ゼラチン水溶液6500gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。

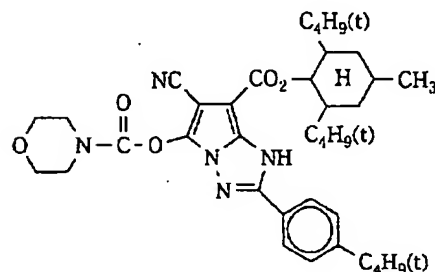
#### 【0115】

##### 【化2】

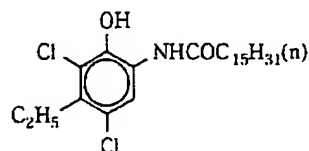
A:



B:



C:



【0116】一方、塩臭化銀乳剤C(立方体、平均粒子サイズ0.50μmの大サイズ乳剤Cと0.41μmの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物(銀モル比))。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11であり、各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素GおよびHが、銀1モル当り、大サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ6.0×10<sup>-5</sup>モル、また小サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ9.0×10<sup>-5</sup>モル添加されている。また、この乳剤の化学熱成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して最適に行われた。前記乳剤分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cとを混合溶解し、後記組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

【0117】(第1～4および5～7層の塗布)第1層～第4層および第6層～第7層用の塗布液も第五層塗布

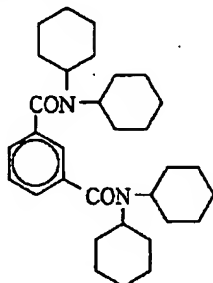
液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3およびAb-4をそれぞれ全量が15.0

mg/m<sup>2</sup>、60.0mg/m<sup>2</sup>、5.0mg/m<sup>2</sup> および10.0mg/m<sup>2</sup> となるように添加した。

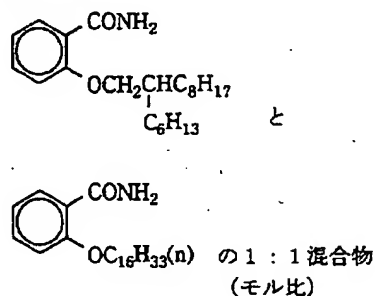
【0118】

【化3】

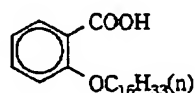
(Cpd-14)



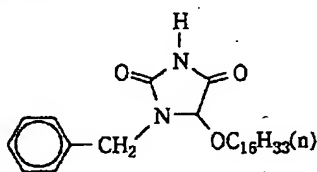
(Cpd-15)



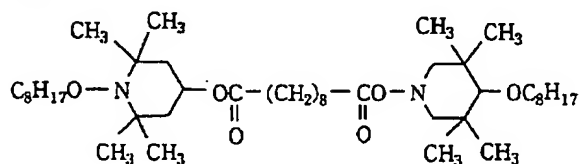
(Cpd-16)



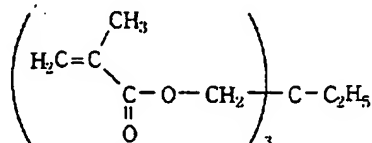
(Cpd-17)



(Cpd-18)



(Cpd-19)



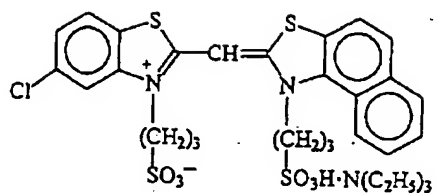
【0119】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

・青感性乳剤層

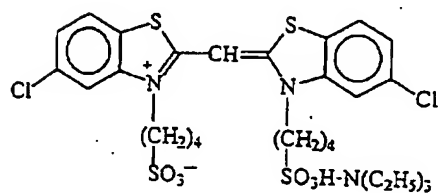
【0120】

【化4】

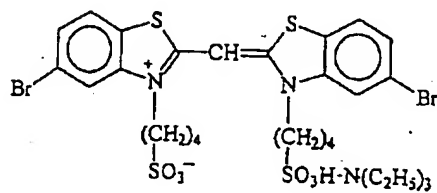
(増感色素 A)



(増感色素 B)



(増感色素 C)



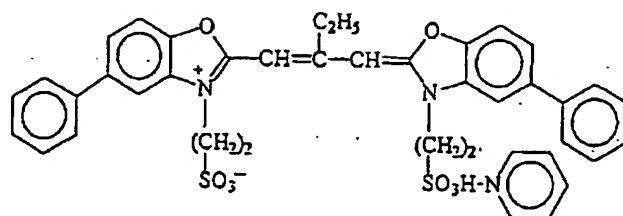
【0121】(増感色素A、BおよびCをハロゲン化銀  
1モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ1.4×  
10<sup>-4</sup>モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ1.7×  
10<sup>-4</sup>モル添加した。)

・緑感性乳剤層

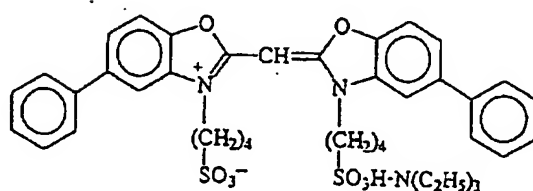
【0122】

【化5】

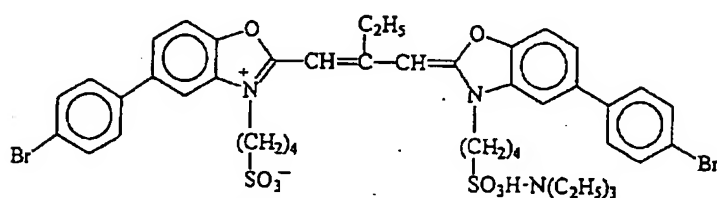
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



【0123】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては $3.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $3.6 \times 10^{-4}$ モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

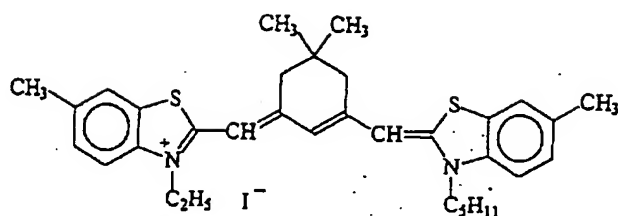
り、大サイズ乳剤に対しては $2.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.8 \times 10^{-4}$ モル添加した。)

・赤感性乳剤層

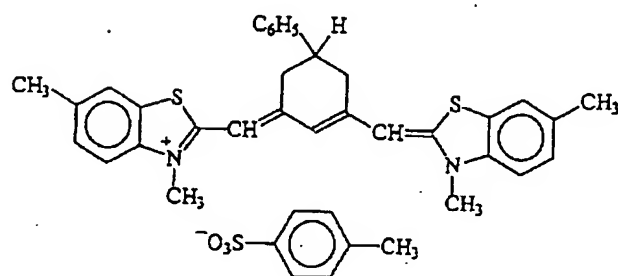
【0124】

【化6】

(増感色素G)

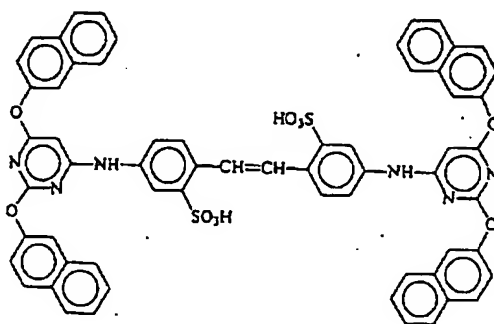


(増感色素H)



【0125】(増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ $6.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ $9.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。)

(化合物I)



【0127】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り $3.3 \times 10^{-4}$ モル、 $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第2層、第4層、第6層および第7層にも、それぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.1 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-4}$ モル、 $2$

さらに、下記の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり $2.6 \times 10^{-3}$ モル添加した。

【0126】

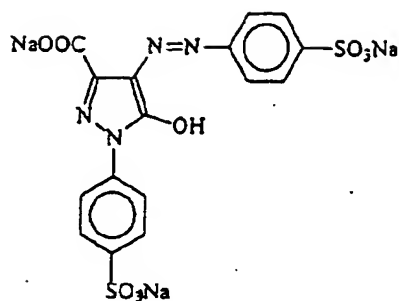
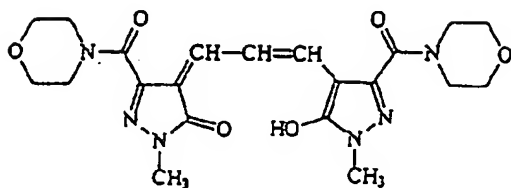
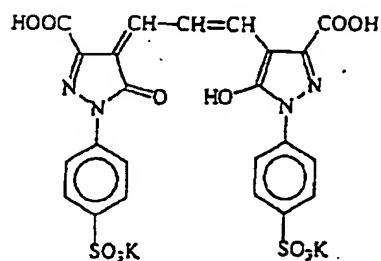
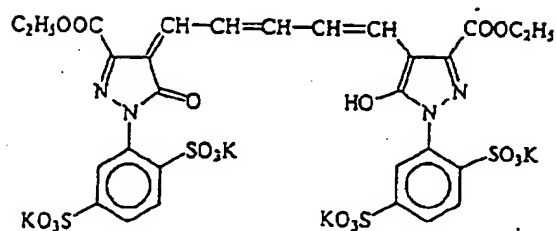
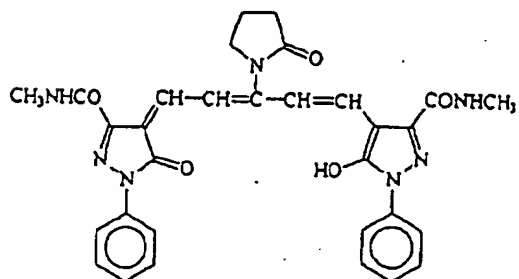
【化7】

$\times 10^{-4}$ モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体(重量比1:1、平均分子量200000~400000)を $0.05 \text{ g/m}^2$ を添加した。また、第2層、第4層および第6層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $18 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、乳剤層に以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0128】

【化8】



(10 mg/m<sup>2</sup>)(20 mg/m<sup>2</sup>)(5 mg/m<sup>2</sup>)(20 mg/m<sup>2</sup>)(20 mg/m<sup>2</sup>)

【0129】(層構成) 以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

・支持体

紙支持体としてポリエチレン樹脂ラミネート紙を使用した。第1層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO

2 ; 含有率16重量%、ZnO ; 含有率4重量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (ベンゾオキサゾリル) スチルベンと4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベンの8/2 (重量比) 混合物 : 含有率0.05重量%)、青味染料 (群青) を含む。

【0130】

## 第1層(青感性乳剤層)

塩化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ $0.72\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤Aと $0.60\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0.26
ゼラチン	1.35
イエローカプラー(ExY)	0.62
色像安定剤(Cpd-1)	0.08
色像安定剤(Cpd-2)	0.04
色像安定剤(Cpd-3)	0.08
溶媒(Solv-1)	0.23

【0131】

## 第2層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(Cpd-4)	0.09
色像安定剤(Cpd-5)	0.018
色像安定剤(Cpd-6)	0.13
色像安定剤(Cpd-7)	0.01
溶媒(Solv-1)	0.06
溶媒(Solv-2)	0.22

【0132】

## 第3層(緑感性乳剤層)

塩化銀乳剤B(立方体、平均粒子サイズ $0.45\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤Bと $0.35\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0.14
ゼラチン	1.36
マゼンタカプラー(ExM)	0.15
紫外線吸収剤(UV-1)	0.05
紫外線吸収剤(UV-2)	0.03
紫外線吸収剤(UV-3)	0.02
紫外線吸収剤(UV-4)	0.04
色像安定剤(Cpd-2)	0.02
色像安定剤(Cpd-4)	0.002
色像安定剤(Cpd-6)	0.09
色像安定剤(Cpd-8)	0.02
色像安定剤(Cpd-9)	0.03
色像安定剤(Cpd-10)	0.01
色像安定剤(Cpd-11)	0.0001
溶媒(Solv-3)	0.11
溶媒(Solv-4)	0.22
溶媒(Solv-5)	0.20

【0133】

## 第4層(混色防止層)

ゼラチン	0.71
混色防止剤(Cpd-4)	0.06
色像安定剤(Cpd-5)	0.013
色像安定剤(Cpd-6)	0.10

色像安定剤 (Cpd-7)	0.007
溶媒 (Solv-1)	0.04
溶媒 (Solv-2)	0.16

## 【0134】

## 第5層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0.50 $\mu$ mの大サイズ乳剤Cと0.41 $\mu$ mの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0.11
ゼラチン	1.16
シアンカプラーA	0.012
シアンカプラーB	0.100
シアンカプラーC	0.050
色像安定剤 (Cpd-6)	0.062
色像安定剤 (Cpd-7)	0.013
色像安定剤 (Cpd-9)	0.038
色像安定剤 (Cpd-14)	0.012
色像安定剤 (Cpd-15)	0.110
色像安定剤 (Cpd-16)	0.062
色像安定剤 (Cpd-17)	0.074
色像安定剤 (Cpd-18)	0.074
色像安定剤 (Cpd-19)	0.040
溶媒 (Solv-5)	0.140

## 【0135】

## 第6層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.66
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.19
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.06
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.06
紫外線吸収剤 (UV-4)	0.05
紫外線吸収剤 (UV-5)	0.09
溶媒 (Solv-7)	0.25

## 【0136】

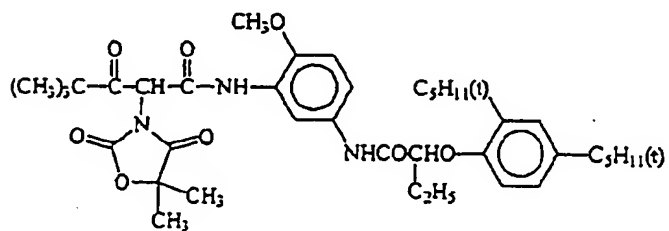
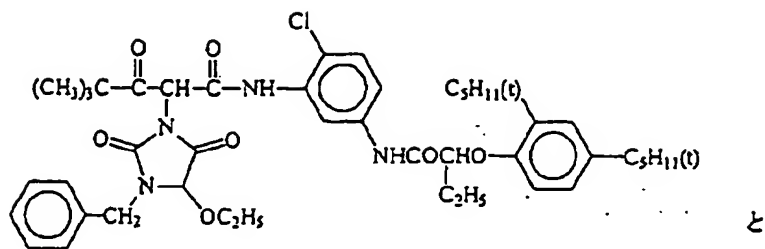
## 第7層 (保護層)

ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (Cpd-13)	0.01

## 【0137】

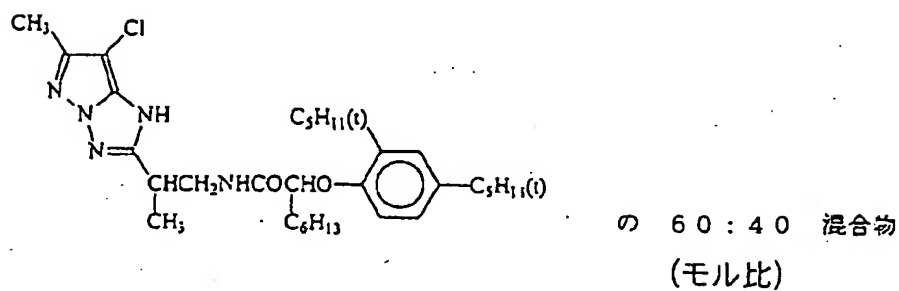
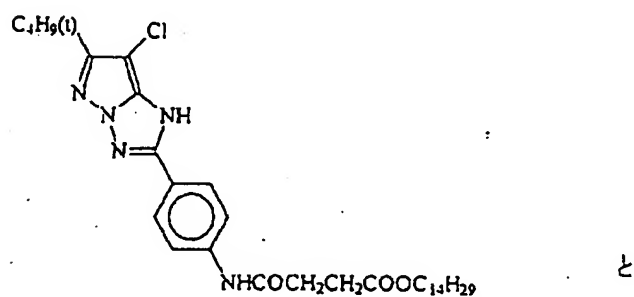
## 【化9】

(E x Y) イエローカブラー



の 60 : 40 混合物  
(モル比)

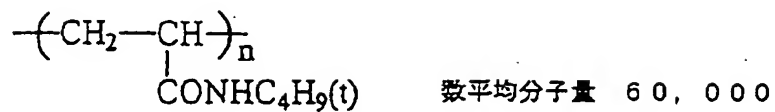
(E x M) マゼンタカブラー



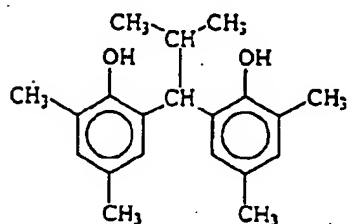
【0138】

【化10】

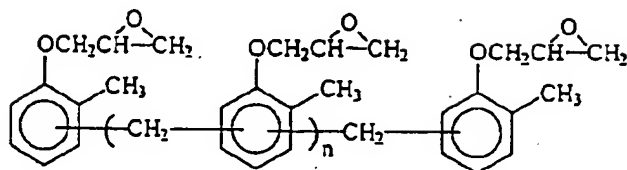
(C p d - 1) 色像安定剤



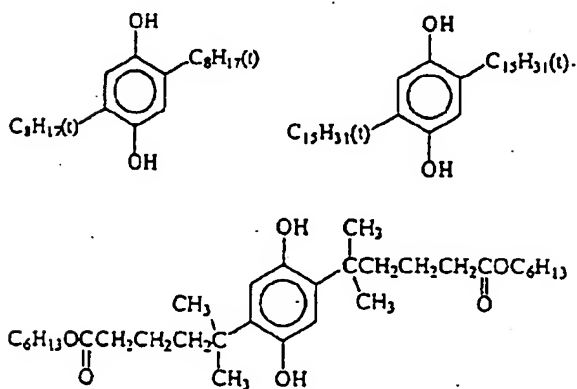
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤

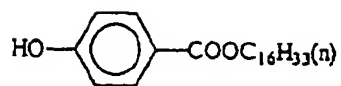
 $n = 7 \sim 8$  (平均値)

(C p d - 4) 混色防止剤

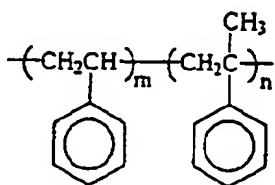


の 1 : 1 : 1 混合物  
(モル比)

(C p d - 5) 混色防止剂



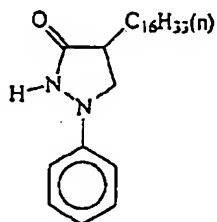
(C p d - 6) 安定剂



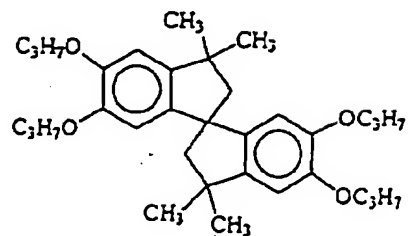
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$ 

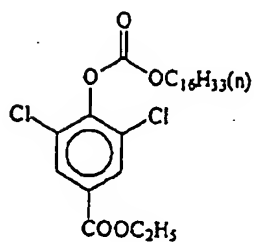
(C p d - 7) 混色防止剂



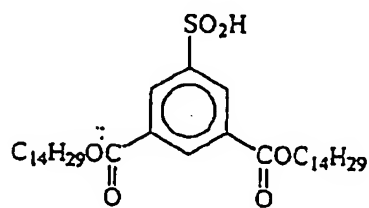
(C p d - 8) 色像安定剂



(C p d - 9) 色像安定剂



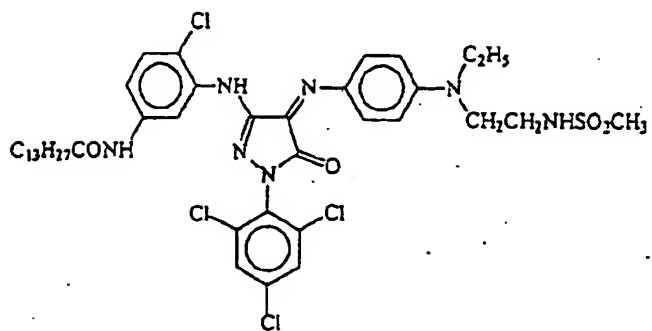
(C p d - 10) 色像安定剂



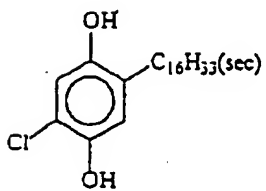
【0140】

【化12】

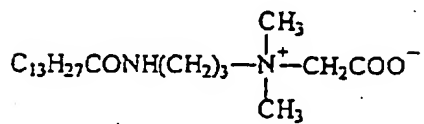
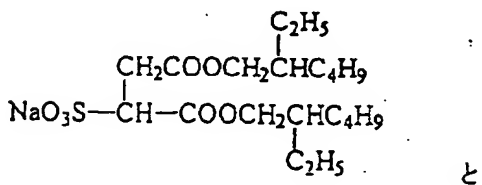
(C p d - 11)



(C p d - 1 2) 色像安定剂.



(C<sub>p</sub>d-13) 界面活性剂



の 7 : 3 混合物

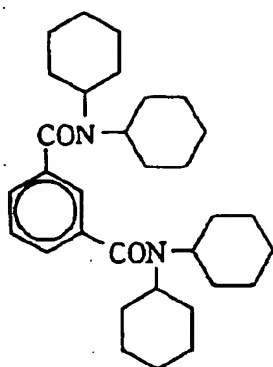
(モル比)

【0141】

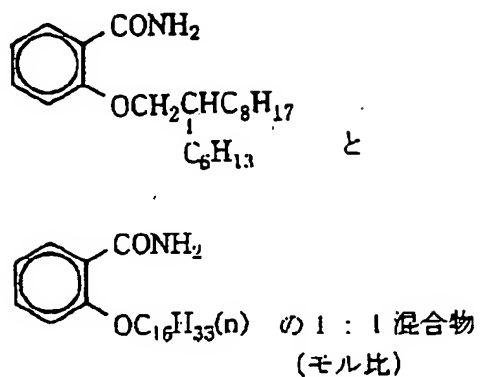
【化13】



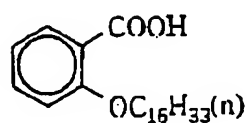
(Cpd-14)



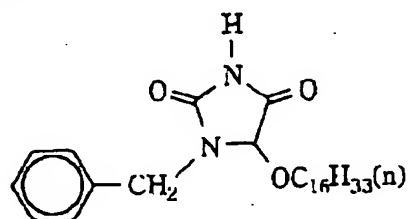
(Cpd-15)



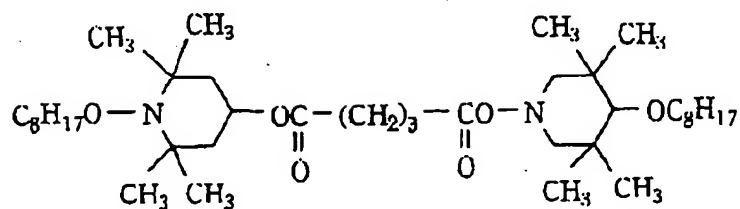
(Cpd-16)



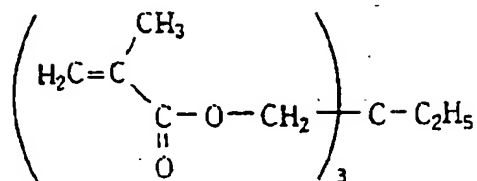
(Cpd-17)



(Cpd-18)



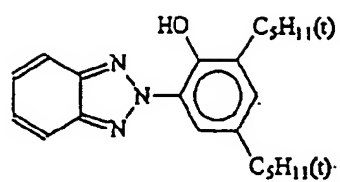
(Cpd-19)



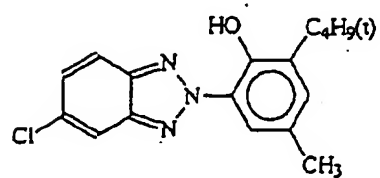
【0142】

【化14】

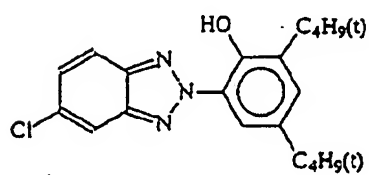
(UV-1) 紫外線吸収剤



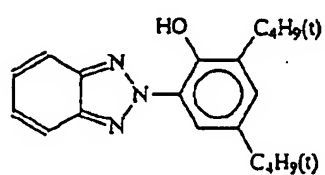
(UV-2) 紫外線吸収剤



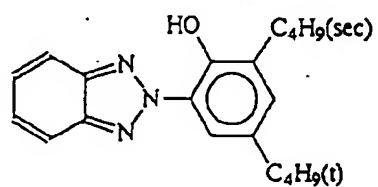
(UV-3) 紫外線吸収剤



(UV-4) 紫外線吸収剤



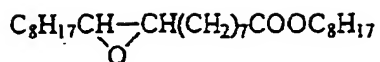
(UV-5) 紫外線吸収剤



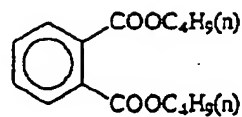
【0143】

【化15】

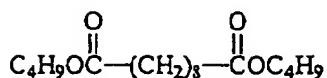
(Solv-1)



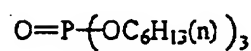
(Solv-2)



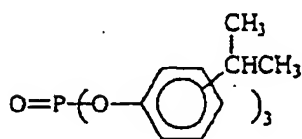
(Solv-3)



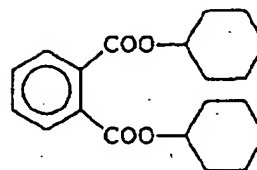
(Solv-4)



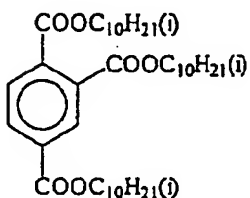
(Solv-5)



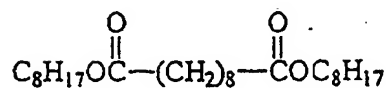
(Solv-6)



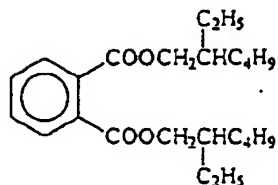
(Solv-7)



(Solv-8)



(Solv-9)



## 【0144】(2) 処理剤の調製

下記の1種類の共通処方の発色現像剤組成物および処方要因を変更した14種類の漂白定着剤組成物を各1300ミリリットルずつ充填して発色現像剤、漂白定着剤の

発色現像剤組成物の処方：充填量 1300ml

蛍光増白剤A (下記)

12.0 g

蛍光増白剤B (下記)

12.0 g

ジメチルポリシロキサン系界面活性剤

0.35 g

容器形態のキットを調製し、これを2本1組のダンボール製収納具に収めてカートリッジ形式の実際の商品形態と同じ一体梱包とした。

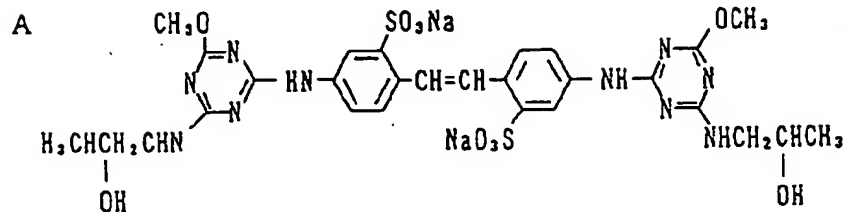
## 【0145】

(シリコンKF351A/信越化学工(株)製)

エチレンジアミン4酢酸	15.0 g
ジトリウム-N,N-ビス(メタナール)ヒドロキシルアミン	30.0 g
トリ(イソプロパノール)アミン	30.0 g
水酸化カリウム	18.5 g
水酸化ナトリウム	24.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.60 g
臭化カリウム	0.04 g
ポリエチレングリコール 400	30.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホ アミドエチル)アニリン・3/2硫酸水塩・モノハイドレート	50.0 g
炭酸カリウム	100.0 g
pH	13.0
水を加えて全量	1 リットル

【0146】

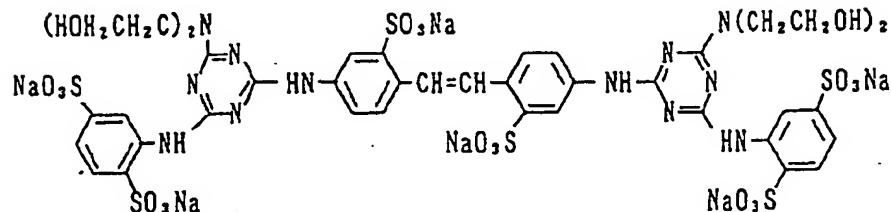
【化16】



【0147】

【化17】

B



【0148】・漂白定着剤組成物の処方：充填量 1000ml

14種類のボトル充填形態の試験用漂白定着剤組成物の調製は、以下の通りである。すなわち、下記の基本処方(使用液処方)において、鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩、アミノポリカルボン酸、有機酸およびその他の成分を表2に示すように変更した7種類の処方について

〔基本処方〕

チオ硫酸アンモニウム溶液(750g/リットル)	0.61モル
亜硫酸ナトリウム	0.17モル
鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩(表2参照)	0.11モル
アミノポリカルボン酸(注1)	0.011モル
有機酸(表2参照)	0.08モル
その他成分(表2参照)	0.20モル
pH調整(アンモニアまたは酢酸)	6.0
水を加えて	1 リットル

(注1) アミノポリカルボン酸は、鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩を構成

て、それぞれ2倍濃縮処理剤および5倍濃縮処理剤を調製して前記の処理剤ボトルに充填した。2倍濃縮タイプの処理剤は、均一液相の組成物であり、5倍濃縮タイプの処理剤は、懸濁物が存在するスラリー状組成物である。

【0149】

するものと同じアミノポリカルボン酸である。

【0150】

【表2】

試験番号	組成			容器			Fe <sup>++</sup> 生成率(%)		亜硫酸(%)		容器汚れ		備考
	漂白剤 <sup>1)</sup>	有機酸	その他の成分	材質	厚み	酸素供給 <sup>2)</sup>	×2	×5	×2	×5	×2	×5	
1	EDTA 100	酢酸		HDPE	0.5mm	9.0ml/hr	36	68	37	21	△	×	比較例
2	"	"		PET	0.5	0.4	52	78	59	51	×	×	"
3	"	"		LDPE	1.0	12.0	27	42	24	15	△	×	"
4	"	"		LDPE	0.5	24.0	24	37	10	25	×	×	"
5	(S, S)EDDS	酢酸		LDPE	1.0	12.0	16	20	68	70	×	×	"
6	"	"		HDPE	0.5	9.0	18	22	82	84	○	△	本発明
7	"	"		HDPE	0.8	5.9	19	23	86	90	○	△	"
8	"	"		HDPE	1.0	4.3	20	25	87	92	○	○	"
9	"	"		PET	0.5	0.4	23	29	88	94	○	○	"
10	"	コハ酸	イミダゾール	HDPE	1.0	4.3	18	23	89	95	○	○	"
11	"	"		HDPE	1.0	4.3	16	20	88	93	○	○	"
12	(S, S)EDDG	酢酸		PET	0.5	0.4	26	34	82	85	△	△	"
13	"	コハ酸	イミダゾール	PET	0.5	0.4	25	31	85	89	○	○	"
14	"	"		PET	0.5	0.4	22	28	87	90	○	○	"
15	(S, S)EDDS/EDTA 50/50	コハ酸		HDPE	1.0	4.3	28	46	77	83	△	△	"
16	(S, S)EDDS/EDTA 75/25	"		HDPE	1.0	4.3	22	29	82	90	○	△	"

(注) \*1 漂白剤濃度の数値は、漂白剤のモル比を示す。  
\*2 酸素供給速度は、酸素供給速度を表す。  
×2は標準処方5倍に濃厚化した組成、×5は標準処方5倍に濃厚化した組成

【0151】なお、表中および表の説明に関して後記する説明において、エチレンジアミンジ琥珀酸はEDDS、エチレンジアミンジグルタミン酸はEDDG、エチレンジアミン四酢酸はEDTAと表示した。

【0152】(処理剤組成物容器) 処理剤組成物容器として図1に示したプラスチックボトルを使用した。すなわち、ボトルの本体部分は、中空成形により、キャップ部分は射出成形によりそれぞれ製作した容器で、本体の形状は、外形77mm×77mm×301mmHの角柱形であり、柱状部の上部に30mmφの円形の口部を設け、柱状部の上端から口部にかけて絞ってある容器である。その内容積は1400mlであり、溶液の充填量

は、1300mlである。使用した容器の材質、厚み、充填した漂白定着処理剤1リットルあたりの酸素供給速度は表2に掲載した。なお、表2のHDPEは高密度ポリエチレンB161(密度0.966、メルトインデックス1.35g/10min)(旭化成工業(株)製)を使用した。(なお、メルトインデックスは、ASTM D1238により加圧2.16kgの条件で行った測定値)。

#### 【0153】(3) 評価試験

各処理剤カートリッジを40℃で4週間経時させたのち、各漂白定着液を所定量の水で希釈して標準濃度の使用液を調整した。その使用液について次の試験を行っ

た。

【0154】① $Fe^{2+}$ 生成率(%)。鉄(III)・アミノポリカルボン酸錯塩から鉄(II)・アミノポリカルボン酸錯塩への変化率であり、漂白活性の低下の目安となる。分析方法は、まず試料をバソフェナントロリンで発色させて吸光光度法で鉄(II)塩を定量し、つぎにあらたな試料を採ってアスコルビン酸で鉄(III)錯塩を還元してから、同様にバソフェナントロリンで発色させて吸光光度法で鉄(III)塩と鉄(II)塩の合計を定量する方法によった。数値の大きいほど経時劣化が進んでいることを示す。

【0155】②亜硫酸イオン残存率(%)。ヨードメトリによって亜硫酸イオンの残存量を定量した。保恒性の低下、硫化傾向の尺度となる。数値の小さくなるほど経時劣化が進んでいることを示す。

【0156】③容器内壁への沈析物、汚れの付着。経時後の漂白定着処理剤を容器から排出した後、内部を50mlの水で2回洗浄し、容器内壁への沈析物、汚れの付着の程度を目視で観察評価した。

○ 沈析物、汚れの付着はない

△ 部分的に沈析物、汚れの付着がある。

× 全面的に沈析物、汚れの付着がある。

【0157】(4)露光および現像処理

ジエチレントリアミン5酢酸	6.1 g
炭酸カリウム	68.3 g
ジナトリウム-N,N-ビス(メタノール)ヒドロキシルアミン	22.0 g
重炭酸ナトリウム	64.5 g
塩化カリウム	120.0 g
臭化カリウム	0.25 g
水を加えて	1.0リットル
pH	9.25

【0160】(5)試験結果

40°Cで4週間の経時を行ったのちの5倍濃縮処理剤試料も水希釈によって均一液相となり、懸濁物の残存は認められなかった。表2に示した結果では、(S, S)EDDSの鉄(III)錯塩を100%用いた本発明の試料6~11は、比較例である鉄(III)・EDTA錯塩を用いた比較試料1~4に比較して $Fe^{2+}$ 生成率(%), 亜硫酸イオン残存率(%), 容器の沈析汚れのすべての評価項目において優れており、本発明が目的としている保存安定性と漂白定着活性の両面にわたる改善効果が示されている。また、本発明の試料6~11を(S, S)EDDSの鉄(III)錯塩を100%用いているが、容器がLDPEである比較試料5に比較すると $Fe^{2+}$ 生成率(%)では大きな相違はないが、亜硫酸イオン残存率(%)と容器の沈析汚れでは、本発明試料6~11が格段に優れている。一方、(S, S)EDDGの鉄(III)錯塩を用いた本発明試料12~14と比較例1~5と比較すると本発明例は、亜硫酸イオン残存率(%)と容器

カラーペーパーの現像処理によって評価試験を行う場合には、カラーペーパーにセンシトメリー露光を行い、それぞれ標準処方濃度に希釈した処理液について、つぎに示す工程仕様で現像処理を行った。現像は、小型の手現像装置を使用して補充することなく行った(試料の量が補充を必要としない少量である)。なお、発色現像剤組成物には、下記(注)2に示すスターターを添加して標準のタンク液濃度にしたものを用いた。

【0158】

処理工程	温度	時間
カラー現像	38.5°C	45秒
漂白定着	38.0°C	45秒
リンス(1)	38.0°C	20秒
リンス(2)	38.0°C	20秒
リンス(3)	38.0°C	20秒
リンス(4)	38.0°C	20秒
乾燥	40~60 °C	80秒

【0159】(注)1. リンス浴は流水水洗で(1)から(4)への4タンク向流方式とした。

2. 発色現像用スターター

水770ミリリットルに対して上記した発色現像剤を100ミリリットルと下記のスターターを130ミリリットルの割合で添加して発色現像液(タンク液)を調製した。

の沈析汚れにおいて優れている。(S, S)EDDSの鉄(III)錯塩に鉄(III)・EDTA錯塩を混合使用した本発明試料15と16は、比較例よりも優れているので、本発明試料6~16は、いずれも比較例1~5よりも優れている。

【0161】しかし、本発明試料15と16を本発明試料8と較べると、本発明の範囲内の試料同士でも、鉄(II)・EDTA錯塩を混合使用量が増すほど漂白定着剤の安定性が低下することが示されている。つまり、(S, S)EDDSの鉄(III)錯塩に従来から凡用されている鉄(III)・EDTA錯塩を併用しても本発明の目的に対して効果はあるが、併用しても効果は増大しないことが示されている。また、試料10と11の比較から、イミダゾールの添加が有効であることが判る。試料8と10及び試料12と13の比較からジカルボン酸の存在によって(S, S)EDDSの鉄(III)錯塩の効果がさらに顕著となることが示される。これも本発明同士の比較であるが、試料9と12の比較から(S, S)E

DDSの鉄(III) 錯塩が(S, S) EDDGの鉄(III) 錯塩よりすぐれていることが示される。容器の比較である試料8と試料9の比較では、HDPE容器である試料8が優れた結果であった。

#### 【0162】

【発明の効果】前記した本発明の濃縮液剤タイプあるいは飽和濃度を越えたスラリー状態濁剤タイプの漂白定着処理剤は、いずれも経時中の鉄(II)錯塩生成率が低く、亜硫酸イオンの消費も少なく、容器の付着汚れが少ないなど漂白定着処理剤としての活性が維持されていて、1パート構成の濃縮処理剤でありながら、経時安定性が確保されている。しかも1パート構成の濃縮処理剤の輸送適性、取り扱いの簡便性などの特徴も保持している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の漂白定着剤を含む処理剤キットを使用する現像処理装置を組み込んだプリンタプロセッサの模式図である。

【図2】本発明の漂白定着処理剤に好都合に適用できる

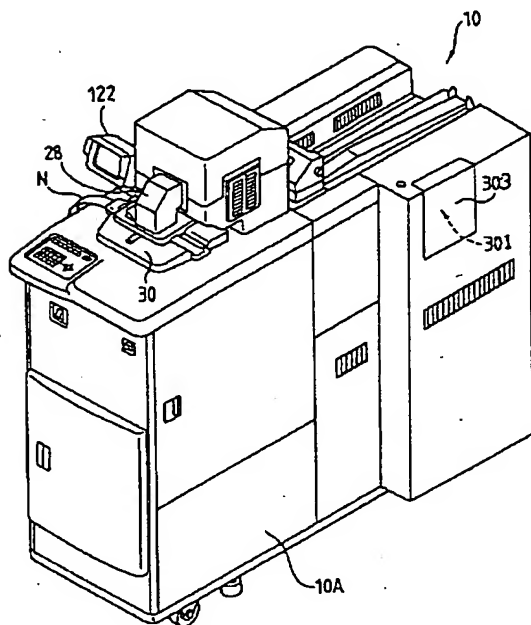
処理剤容器(ボトル)の分解斜視図である。

【図3】本発明の漂白定着処理剤の一実施態様として漂白定着処理剤容器(ボトル)のシール部を削孔ノズルが破って処理剤をボトルから排出させた状態を表す。

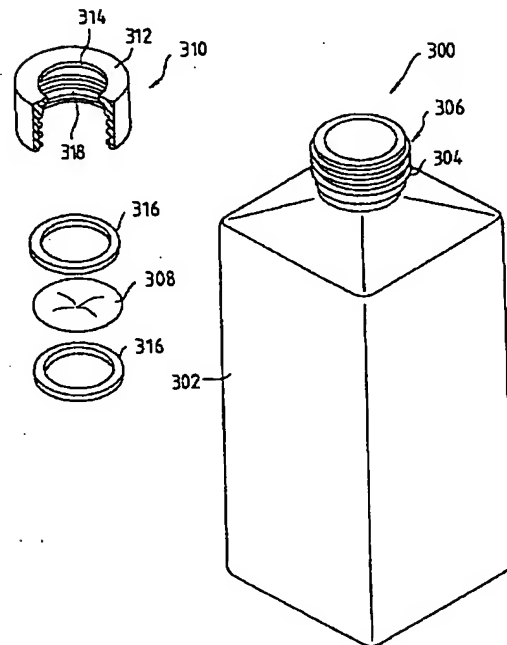
#### 【符号の説明】

- 214 噴射ノズル
- 300 ボトル(処理剤容器)
- 301 処理剤容器装着部位
- 302 ボトル本体
- 303 処理剤容器収納部
- 304 雄ネジ
- 306 首部
- 308 シール部材
- 310 キャップ
- 312 底部
- 314 開口部
- 318 雌ネジ

【図1】

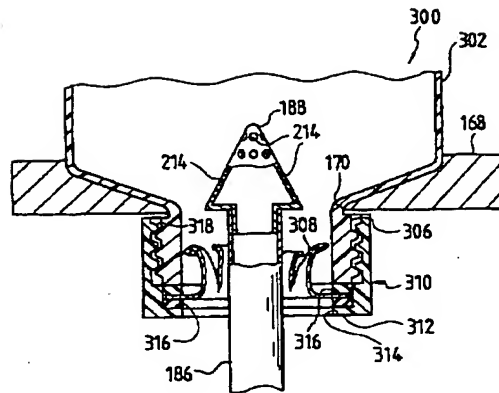


【図2】





【図3】



Patent Number: JP2000098553  
Publication date: 2000-04-07  
Inventor(s): ABE AKIRA;; MIYAZAKI HIDEO  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2000098553  
Application Number: JP19980266590 19980921  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C5/44; G03C5/26  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a bleach-fixing agent superior in handling, conveyance, storage stability and delivering performance even in the case of being composed of only one part and concentrated.

**SOLUTION:** This bleach-fixing treatment agent which is composed of only one part and concentrated comprises as a bleaching agent, either of an iron (III).ethylenediamine succinate complex salt or an iron (III).ethylenediamine diglutamate complex salt or both as a main component, being more effective in the case that the both complex salts comprise their optical isomers (S, S) and filled in a container having an oxygen feed rate of  $\leq 10$  ml/hr per 1 l of packed materials.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

[The technical field to which invention belongs] this invention is specifically contained in one container by making a bleaching agent and a fixing agent into single part about the processing agent for silver removal used for processing of silver-halide color photography sensitive material, and relates to the bleaching fixing processing agent for silver removal of the color photography sensitive material which raised handling nature, transportation fitness, and preservation stability.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] In processing of silver-halide photosensitive material, the method of using iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt for the processing liquid which has bleaching ability as a bleaching agent for removing picture silver is performed, and iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt, iron (III), 1, and 3 diaminopropane tetraacetic acid complex salt are used.

[0003] Especially, iron (III), 1, and 3 diaminopropane tetraacetic acid complex salt are preferably used, when processing high sensitivity silver-halide photosensitive material quickly since it has strong oxidizing power especially. However, iron (III), 1, and 3 diaminopropane tetraacetic acid complex salt oxidize the color development chief remedy which the strong oxidizing power is the cause and is carried in from the pre-bath of down stream processing, make the unreacted coupler and coloring matter of sensitive material form, and have the fault which causes the so-called bleaching fogging. Therefore, a limitation is shown in attaining speeding up of a bleaching process using a strong oxidizer.

[0004] On the other hand, although oxidizing power is inferior compared with iron (III), 1, and 3 diaminopropane tetraacetic acid complex salt, since simplification of down stream processing and speeding up of processing can be attained by performing bleaching and fixing by one bath, iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt are used as a bleaching agent for bleaching fixing processes. However, the bleaching fixing bath is holding another various weak points, even if there is an advantage of 1 bath process. One of them is iron (III), while carrying out the passage of time, since the iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt of the bleaching agent which is an oxidizer coexist with the fixing agent (for example, thiosulfuric-acid ion) which is the reducing matter in this bath. It is complex salt's being returned, becoming iron (II) complex salt, and spoiling bleaching activity remarkably. The phenomenon in which iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt will decompose the 2nd weak point into sulfur by oxidizing thiosulfuric-acid ion also happens. Therefore, to the bleach fix bath, the sulfite ion was usually added as preservatives, and sulfuration of thiosulfuric-acid ion is prevented. However, it returns iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt, and it not only reduces bleaching activity, but \*\*\*\*\* is also lost with consumption of a sulfite ion, sulfuration of thiosulfuric-acid ion is also caused, processing liquid becomes unstable, and a sulfite ion cannot maintain prolonged stability. The fault that stability fell had it, so that it condensed the constituent highly and made the processing agent compact, since this instability became so remarkable that the concentration of the constituent of a processing agent is high. Moreover, the temperature dependence of stability is large, the storage in the elevated temperature of a summer is begun and especially degradation with time is remarkable in a hot storage environment.

[0005] Therefore, a bleaching fixing processing agent is designed by the gestalt independently saved as 2 part composition of a bleaching processing agent part and a fixing processing agent part, and stabilization is maintained. That is, in a development working plane, even if bleaching and fixing introduce the bleaching fixing processing which advances simultaneously, the processing agent is in the situation which cannot but take 2 part composition from which the bleaching processing agent and the fixing processing agent were separated like the processing agent for bleaching / fixing partition stages.

[0006] Moreover, if the bleaching agent part containing the iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt which single part composition and 2 part composition condensed highly anyway does the passage of time for a long period of time, the problem which produces the dark-brown affix presumed to be the result of decarboxylation,

and stops being able to carry out washing removal easily will remain in the interior of a container. The dirt of such a container makes difficult environmental protection-employment which is going to recycle a waste container. That is, although the defect of the instability in the case of making a bleaching fixing processing agent single part composition is as above-mentioned, even if it takes the gestalt of 2 part composition, the actual condition is that the defect of instability is not solved. If it designs so that the destabilization may be mitigated, the coloring matter which should color at the time of a development will also derive the defect on the coloring imperfection which remains in an imperfect intermediate state (leuco), and which imperfect performance of silver removal. As stated above, while the bleaching fixing agent which consists of iron (III) and ethylenediaminetetraacetic acid complex salt, and a fixing agent has the advantage that an oxidizer and a reducing agent can live together, it also has the fault of instability, the inadequate desilvering nature originating in low bleaching activity, and imperfect coloring concentration. Therefore, a bleaching fixing agent which it is the composition of single part with a large advantage, and preservation stability is moreover also excellent in compactness, handling nature, transportation cost, etc., and is condensed is desired strongly.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is solving the fault which the bleaching fixing processing agent used for a color development described above, and it is not specifically accompanied by the bleaching fogging, the coloring imperfection of coloring matter, and all the imperfect defect of silver removal, it is offering the bleaching fixing agent with which it was dealt with and transportation and the single part composition excellent in preservation stability were condensed.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person was stable even if a certain specific bleaching agent coexisted with the fixing agent to the above-mentioned purpose, and as a result of finding out that the effect is dependent also on the property of a container and repeating examination further wholeheartedly based on this fact, he reached this invention. That is, the purpose of this invention is reached by the following.

[0009] 1. It is iron as a bleaching agent. (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III)

Bleaching fixing processing agent for photographs by which the single part composition with which either of the - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt or both were contained as a principal component, and the oxygen supply speed per 1l. of packing was filled up into the container below 10ml / hr was condensed.

[0010] 2. Iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) Bleaching fixing processing agent for photographs given in the above 1 more than whose 50 mol % of the ethylene JIAMINJI succinic acid which constitutes - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt, respectively, and an ethylenediamine jig Lutamin acid is characterized by the bird clapper from the body (S, S) of an optical isomer.

3. Bleaching fixing processing agent for photographs given in the above 1 or 2 characterized by enrichment being 1.3 or more.

[0011] 4. Bleaching fixing processing agent for photographs given in any 1 term of the above 1-3 characterized by being container with which container used high density polyethylene or polyethylene terephthalate as single composition resin.

[0012] At Least One Sort of Compounds Chosen from Group Which Bleaching Agent Becomes from Ethylene JIAMINJI Succinic Acid and Ethylenediamine Jig Lutamin Acid 5. 50-100-Mol %, An N-(2-carboxylate ethyl)-L-aspartic acid, beta alanine 2 acetic acid, Methylimino 2 acetic acid, nitrilotriacetic acid, an iminodiacetic acid, an ethylenediamine monochrome succinic-acid acid, The bleaching fixing processing agent for photographs given in any 1 term of the above 1-4 characterized by 0-50-mol % constituting at least one sort of compounds chosen from the group which consists of each iron (III) complex salt of ethylenediaminetetraacetic acid.

[0013] The 1st \*\*\*\* of this invention is specific iron as a bleaching agent also with the system stable for a long period of time which coexists with a fixing agent. (III) The complex salt compound was found out, The quality of the material which used as the single composition resin the polyethylene or the polyethylene terephthalate which has the oxygen transmission rate of the specific range in the 2nd as the quality of the material of the container filled up with a processing agent was chosen, and the stability of a processing agent has been improved further, Even if it designs a bleaching fixing processing agent with single part composition to the 3rd, it is having found out the stability as a processing agent having been securable, and the stability having been kept at the 4th also in the state it having condensed highly.

[0014] First, the stability of the 1st point is explained further. Since the thiosulfate which a bleaching agent is an oxidizer which oxidizes an image silver, and is a fixing agent is reducing, when it originally lives together, it is the combination which becomes unstable. Although the stability is usable level in the bleaching fixing processing bath by which a development is carried out, always being supplied into a development, stability cannot be maintained with the gestalt of the processing agent which can consider prolonged preservation. When the oxidizing power of an

oxidizer is weakened and stability is raised by regulation of pH etc. so that both can live together, it is as having described above that which imperfect defect of shortage of the bleaching force or coloring arises.

[0015] however, in the bleaching fixing processing agent of this invention Iron which is a bleaching agent (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) Although - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt is the oxidizer which oxidizes silver An oxidation reaction rate with the sulfite which is the thiosulfate and preservatives which are fixing agents is slow. When the container with which the oxygen supply speed per [ with which it fills up especially ] 11. of bleaching fixing agents becomes below 10ml / hr is filled up, the point that a bleaching agent and a fixing agent can live together stably also in the spissitude is the feature. And the capacity which oxidizes the image silver of the bleach fix bath prepared from this bleaching fixing processing agent is iron used from the former. (III) It is this level at least with the bleach fix bath which made - ethylenediaminetetraacetic acid complex salt and the thiosulfate live together. Therefore, although this bleaching fixing processing agent is single-part-ized and makes the bleaching agent and the fixing agent have lived together, it is a bleaching fixing processing agent which has the preservation stability which can cope with the life of 12 months after manufacture usually required of a processing agent, and also maintained bleaching fixing capacity.

[0016] Although two sorts of bleaching agents used for this invention have optical isomers, such as levorotation originating in the amino carboxylic acid which is the constituent, dextrorotation, and racemic modification, they can also use those any or those mixture for this invention. However, although it is an unexpected fact Iron used for this invention (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) The stability with the passage of time or the bleaching force of each optical isomer of - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt are not the same. (S, S) The bleaching fixing agent which prepared the body as a principal component has especially the strong bleaching force over an image silver, and moreover, since especially the stability over a fixing agent is also high, this optical isomer can be used for it as a mode which was excellent in especially this invention. namely, as a bleaching agent iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) more than 50 mol % of - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt -- bodily (S, S) iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and (S, S) bodily iron (III) the case where it is - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt -- excelling -- coming out -- getting down -- desirable -- more than 75 mol % -- The case where it is more than 75 mol % more preferably is excellent. It is bodily iron also in it (S, S). (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt is desirable.

[0017] Here, it adds about the difference of a processing agent and processing liquid. Iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) The art of the color photography sensitive material using the bleach fix bath containing - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt Although indicated by each official report of JP,5-303186,A, JP,5-333507,A, JP,6-130587,A, JP,6-242573,A, and JP,8-297356,A It is an official report about all using this bleach fix bath as high processing liquid of environmental safety, and there is no publication which suggests the processing agent stability when there being no publication about a processing agent, furthermore making it single part composition. A processing agent is the processing chemical [ finishing / preparation ] designed so that it might become dilution or water with processing liquid by dissolution \*\*\*\*\* with water. \*\* the dissolution being easy for dilution or water with \*\* water which needs the preservation stability for at least 12 months (an operating condition usual in processing liquid -- a maximum of -- there should just be stability for about 30 days), and not spoiling workability -- \*\* The capacity per saving top unit throughput of the easy pod preservation space of the handling nature on \*\* work is [ that there is transportation fitness (that is., there needs to be no trouble in the economical efficiency on transportation, safety, and handling nature), ] small, \*\* A different quality characteristic from the demand to processing liquid -- there are few amounts of waste package material -- is demanded. Therefore, when a processing agent is diluted with water and it considers as processing liquid, even if it is the processing liquid of common prescription, as a processing agent, preservation stability is begun and the degree of sufficiency of each processing agent quality characteristic has a difference. Although the processing liquid obtained by this invention is a well-known bleach fix bath, the feature of this invention is in being not processing liquid but the bleaching fixing processing agent which embodied the above-mentioned property.

[0018] moreover, bodily (S, S) iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and (S, S) bodily iron (III) the optical isomer of others [ complex salt / - ethylenediamine jig Lutamin acid ] -- passing -- the time -- stability -- setting -- excelling -- \*\*\*\* -- things -- the former -- knowing -- having -- \*\*\*\* -- things -- it is .

[0019] Below, the container for processing agent constituents which used polyethylene or the polyethylene terephthalate as the single composition resin is described. When the bleaching fixing processing agent of this invention takes the gestalt with which the container of said quality of the material was filled up, the outstanding stability is demonstrated. When maintaining the stability of the processing agent with which it fills up, the size of oxygen permeability of a container is an important factor. That is, for preventing oxidization of a reducing agent like a sulfite, the small container of oxygen permeability is filled up, and it is iron (III). It is desirable to fill up the large

container of oxygen permeability, for maintaining the activity of an oxidizer like ethylenediaminetetraacetic acid. However, if generation of iron (II) ethylenediaminetetraacetic acid complex salt will increase sharply if the small container of oxygen permeability is filled up with the bleaching fixing agent with which both oxidizer and reducing agent coexist, bleaching activity is lost and the large container of oxygen permeability is filled up conversely, in order that a sulfite may decrease sharply and may sulfurate, the present condition is that there is no suitable container. If based on this present condition, this invention has the composition which cannot be recollected easily. Iron described above in preservation of the container gestalt by this invention (III) Generation of the decomposition product of complex salt does not take place, but the precipitation to a vessel wall and dirt are prevented remarkably. Therefore, it can be conveyed and kept stably, without degradation of adhesion of the decomposition product to a container wall etc. with the passage of time arising until it is used from manufacture. Moreover, after equipping an auto-processor with the processing agent explained later the whole container, unstopping it and taking out contents to a supplement tub, when adopting the development method system which washes the interior of a container automatically, since washing of the high stability, therefore a vessel wall is easy for the bleaching processing agent of this invention, it is especially advantageous. In a low density polyethylene (LDPE), degradation of adhesion of the decomposition product to a container wall etc. with the passage of time arises, with polypropylene, even if fully thin, it can be hard to maintain endurance, and the container of a vinyl chloride system has \*\* in which a plasticizer is eluted.

[0020] In addition, it sets on these specifications and is iron as a name of a bleaching agent. (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt, Iron (III) - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt and various iron described later in addition to this (III) Although the form of the salt of the carboxyl group in a molecule is not indicated about - amino polycarboxylic-acid complex salt Any complex salt may be non-[ that a carboxyl group continues being an alkali-metal salt, an ammonium salt, or a hydrogen atom ] salt type any, and the publication of the form of these salts is omitted in the following description.

[0021] Moreover, if the term a "part" is explained, the processing agent usually serves as a product of gestalten, such as another beam product gestalt, i.e., 1 agent composition, and 2 agent composition, from various reasons in the constituent at two or more groups with one group. These are international standards. ISO 5989 According to the name, it is called "the processing agent of single part composition", the "processing agent of 2 part composition", etc., and this expression is used also in this specification.

[0022] Furthermore, if it writes in addition about the term used for this specification, although all of the "bleaching agent" and the "fixing agent" which are the chemical component which constitutes the "bleaching processing agent", the "fixing processing agents", and those processing agents as a product are called the "bleaching agent" and "fixing agent" in this industry. On these specifications, in pointing out a product, when you point out a "bleaching processing agent", a "fixing processing agent", and a constituent, suppose that it is called a "bleaching agent" and a "fixing agent." Moreover, it is used in the case of [ both ] the minor concept showing the "color development processing agent" from which the term a "development agent" also constitutes the case of the "development agent" of the major concept showing the whole product of the gestalt of a kit, and it, and the term a "development" is similarly used for both size both concepts in the case of expressing the color development the case where a series of whole development is expressed, and in it. Also about these, on these specifications, when there is no misapprehension from a context, the respectively same term may be used.

[0023]

[Embodiments of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained in detail below. The enrichment of the bleaching fixing processing agent of this invention is described first. "Enrichment" is usually used as a practical scale which shows the degree of the thickening of a thick liquid processing agent. The volume ratio to the liquid processing agent of the basis of the processing liquid completed when the processing liquid which dilutes a processing agent with water and is made into the purpose was prepared expresses enrichment. Therefore, even if it is the condensed type processing agent of the same composition, the "enrichment" will change with concentration of a used solution strictly. Especially in these specifications, as long as there is no \*\*\*\*\* and others, it uses on the basis of the bleach fix bath of the concentration of the most standard bleaching fixing used solution for color papers in this industry (mini-laboratory commercial scene) as a used solution used as the criteria of "enrichment", i.e., the concentration of 0.1 mols/l. of bleaching agents, and enrichment is shown for the dilution scale factor for preparing the bleach fix bath of this criteria concentration.

[0024] Solubility [ as opposed to water in iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt ] is restricted. Since the considerable amount must be included in the bleaching fixing processing agent of single part composition in order to maintain activity required as a base resin for both iron (III), amino polycarboxylic-acid complex salt, and a thiosulfate although concentration of iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt can be made to some extent high if bleaching fixing processing agents are still 2 part composition of a bleaching agent part and a fixing

agent part, in the processing agent of the uniform liquid phase, making enrichment high has restrictions. However, the bleaching fixing agent constituent in this invention does not need to be the uniform liquid phase, and as long as it can prepare the bleaching fixing replenisher by diluting with water, it may be any of the slurry-like constituent containing the constituent and precipitate of the uniform liquid phase, or the suspended solid. In the case of the constituent of the uniform liquid phase, the bleaching fixing agent constituents in this invention are at least 1.3 or more enrichment preferably, are the enrichment of 1.5-2.5 more preferably, and, as for the upper limit, it is desirable that it is 5.0 or less. a bleaching fixing agent constituent -- the case of a slurry constituent -- the enrichment -- 1.5 or more -- desirable -- 1.5-8.0 -- it is 2.5-5.0 more preferably The limitation of the enrichment is 10.0.

[0025] The bleaching fixing processing agent of this invention is iron as main bleaching agent components. (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) It is other iron although it consists of either of the - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt, or its both. (III) - amino polycarboxylic-acid complex salt may also be included as a secondary bleaching agent component for the purpose, such as speeding up of bleaching speed, and strengthening of oxidizing power. As a secondary bleaching agent component, you may use combining one or more of each iron (III) complex salt of an N-(2-carboxylate ethyl)-L-aspartic acid, beta-alanine diacetic acid, methyl iminodiacetate, nitrilotriacetic acid, an iminodiacetic acid, an ethylenediamine monochrome succinic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid.

[0026] even in such a case, iron (III) - ethylene JIAMINJI succinic-acid complex salt and iron (III) the sum total of - ethylenediamine jig Lutamin acid complex salt -- 50-100-mol the sum total of each [ which is 70-100 mol % and is used secondarily preferably ] % and iron (III) complex salt of all bleaching agents -- less than [ of all bleaching agents / 50 mol % ] -- it is less than [ 30 mol % ] preferably If it is the amount of coexistence of this range, the processing agent of this invention of the gestalt filled up with single part composition into the container will be practical use within the limits, and will maintain sufficient preservation stability.

[0027] Multiple-valued amino carboxylic acids, such as an ethylene JIAMINJI succinic acid and an ethylenediamine jig Lutamin acid, make amino acid and a dihalo alkane react, and are obtained. For example, it is compoundable by J.A.Neal which an aspartic acid and a dibromo alkane are made to react and obtains an ethylene JIAMINJI succinic acid, Inorganic Chemistry, vol.7(11), the method given in 2405, the method given in a WO96-No. 01803 official report to which a dichloroethane and an aspartic acid are made to react under existence of an alkali-metal hydroxide, the method given in JP,10-175930,A to which a dichloroethane and an aspartic acid are made to react under existence of an alkali-metal hydroxide and an alkali-metal bromide. Moreover (S, S), a bodily ethylene JIAMINJI succinic acid and an ethylenediamine jig Lutamin acid use L-succinic acid and L-glutamic acid for raw material amino acid, and can compound them using the above-mentioned synthetic method, for example, a method given in JP,10-175930,A.

[0028] The bleaching fixing processing agent of this invention is a book in the state where adhesion in the vessel wall in the spissitude and dirt were prevented further, and it was condensed more, by making the compound chosen from the imidazole derivative shown by the dicarboxylic acid shown by the following general formula (I), and the general formula (II) contain. Although the mechanism of action of these compounds is unknown, since all have weak complex-forming properties to iron (III) ion, it presumes what has the operation which strengthens the chelate structure of a bleaching agent.

[0029] General formula (I)

In  $R(COOM)_2$  general formula (I), R expresses single bond or a divalent basis, and M expresses a hydrogen atom, alkali metal, and an ammonium. The desirable divalent bases which R expresses are an alkylene machine, an alkenylene group, an alkyleneoxy alkylene machine, an alkylene thio alkylene machine, a cyclo alkylene machine, and a phenylene group. The carbon numbers of these alkylene machines and an alkenylene group are 1-6, and a hydroxyl group or a carboxyl group may replace them. Moreover, carbon numbers are 1-4 and 1-2 alkyl groups of the single prime factors 1-3 may replace further the alkylene machine which constitutes an alkyleneoxy alkylene machine and an alkylene thio alkylene machine. The alkyl group of the single prime factors 1-3, a hydroxyl group, and 1-2 carboxyl groups may replace by the cyclo alkylene machine and the phenylene group, and the carbon numbers of the cyclo alkylene machine are 1-7.

[0030] Although the dicarboxylic acid expressed with the following instantiation compound I-1 to I-17 besides a glycolic acid, a citric acid, and a tartaric acid is mentioned as the example of a dicarboxylic acid expressed with a general formula (I), the compound of a general formula (I) used for this invention is not limited to these. Moreover, these may use together two or more sorts of compounds.

[0031]

[Formula 1]

[0032] General formula (II)

(R1) an n A general formula (II) -- setting -- R1 the alkyl group, alkenyl machine, and halogen atom of the carbon numbers 1-3 which a hydrogen atom, the amino group, or a hydroxyl group may replace -- expressing -- R1 When it is plurality, you may differ, even if mutually the same. R1 the amino group to express -- a methyl group or an ethyl group -- 1 -- or two pieces may be replaced Moreover, the alkyl group of carbon numbers 1-3 may replace by the alkyl group and the alkenyl machine. n is the integer of 1-3. A expresses an imidazolyl machine.

[0033] Although the example of an imidazole compound expressed with a general formula (II) below is shown, the compound of a general formula (II) used for this invention is not limited to these.

The 1-methyl imidazole 2-methyl imidazole 4-methyl imidazole 4-(2-hydroxyethyl) imidazole 4-(2-aminoethyl) imidazole 2-(2-hydroxyethyl) imidazole 2-ethyl imidazole 2-vinyl imidazole 4-propyl imidazole 2, the 4-dimethyl imidazole 2-chloro imidazole 4, 5-II (2-hydroxyethyl) imidazole imidazole [0034] When adding the dicarboxylic acid of a general formula (I) to a bleaching fixing agent, it may be made to coexist with the acetic acid usually added as buffer \*\*\*\*, and the quantity of an acetic acid may be decreased, or an acetic acid may be transposed to this dicarboxylic acid. When making it live together, the compound of a 0.2 to 1.5 times (mole ratio) as many general formula (I) as the amount of an acetic acid is added. Preferably, they are 0.5 to 1.0 times. moreover, 0.4- of the amount of the acetic acid replaced when replacing -- they are 0.8 to 1.5 times preferably 2.5 times (mole ratio) Although it can add by the latus density range as long as the addition of the sum total of an acetic acid and a dicarboxylic acid has enough buffer capacity, the desirable mole fraction is 0.1-2.0 to iron (III) ion 1.0. Preferably, they are 0.5 to 2.0 times. When adding the compound of a general formula (II) to a bleaching fixing agent, the desirable mole fraction is 0.2-2.0 to iron (III) ion 1.0. Preferably, they are 0.5 to 1.5 times. In addition, with iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt constituents, such as a bleaching fixing agent, the amino polycarboxylic acid is usually included in about [ over] 1-10 mol % to iron (III) ion, and it is the same also in this invention.

[0035] The fixing agent used for a bleaching fixing processing agent is the alkali-metal salt and ammonium salt of thiosulfates, such as a well-known fixing agent, i.e., a sodium thiosulfate, and an ammonium thiosulfate. You may add other silver-halide resolvents to a bleaching fixing processing agent secondarily for the purpose, such as fixing promotion. The suitable silver-halide resolvents which can be added secondarily are water-soluble silver-halide resolvents, such as thiourea, such as thioether compounds, such as thiocyanates, such as a sodium thiocyanate and an ammonium thiocyanate, an ethylene screw thioglycolic acid, 3, 6-dithia -1, and 8-octanediol, and thiourea, and an ethylenethiourea, and they can use these, adding them as one sort or a two or more sort processing agent component. Moreover, the special bleaching fixing processing agent which consists of combination, such as a halogenide like the fixing agent indicated by JP,55-155354,A and a lot of potassium iodides, can also be used.

[0036] In a bleaching fixing processing agent, the silver-halide resolvent which the amount of the thiosulfate which are the main fixing agents is 60-100-mol% of the whole quantity of a fixing agent and the silver-halide resolvent which may be added secondarily, and may be added secondarily does not exceed 40-mol% of the whole quantity. Moreover, especially in a thiosulfate, use of an ammonium-thiosulfate salt is desirable. a bleaching fixing processing agent -- 0.5-4 mols are desirable still more desirable, and the range of the amount of the fixing agent per l. is 0.5-3.0 mols In addition, in this specification, the "fixing agent" has pointed out the thiosulfate and the above-mentioned silver-halide resolvent which may be added secondarily does not include it.

[0037] The compound which has desilvering promotion nature can be added in a bleaching fixing processing agent, and speeding up of processing and improvement in a silver removal performance can be aimed at to it. 1 indicated by the compound suitable for this purpose at each official report of JP,8-297356,A and JP,8-137070,A, 2, a 4-thoria ZORIUMU-3-sulfide type mesoionic compound (5-trimethyl-the examples 1 and 4 of representation, 1, 2, a 4-thoria ZORIUMU-3-sulfide), RSO<sub>2</sub> M (R -- an alkyl --) indicated by JP,8-292510,A Cycloalkyl, the alkenyl, an aralkyl, and an aryl group are expressed. M A hydrogen atom, an alkali-metal atom and ammonium type sulfinic acids (the example of representation --) 3-mercapto - indicated by a phenyl sulfinic acid and JP,9-005964,A -- a 1, 2, and 4-triazole type mercapto compound (the example of representation --) 3-mercapto - It is a 1, 2, and 4-triazole-1-methyl sulfonic acid, and these one or more can be added in a processing agent constituent by the concentration of 0.001-0.1 mols/l.

[0038] Moreover, to a bleaching fixing processing agent, in order to prevent generation of a silver sludge, the compound of a silver salt plasticity can be added. The N-amino substitution or the N-alkoxy substitution derivative (in addition to this, an alkyl group etc. may replace) of guanidine indicated by the compound suitable for this purpose at JP,8-204980,A, (The example of representation, N-(G n-butylamino propyl) guanidine, N<sup>2</sup>-(G n-propyl aminoethyl) guanidine), 2-mercapto azole derivative indicated by JP,9-211820,A and 2-mercapto pyrimidine derivative (the example of representation --) It is 2-mercapto-5-acetamide thiadiazole and a 2-mercapto-4-methyl-5-AMINO-pyrimidine, and these one or more can be added in a processing agent constituent by the concentration of



0.001-0.1 mols/l.

[0039] As for pH of the bleaching fixing processing agent concerning this invention, 3-8 are desirable, and 4-7 are more desirable. Although pH of bleaching ability [ a low and ] improves from this, degradation of liquid and leuco \*\* of cyano coloring matter are promoted. Conversely, if pH is higher than this, bleaching will be overdue and it will become easy to generate a stain. In order to adjust pH, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a bicarbonate, ammonia, caustic potash, caustic alkali of sodium, a sodium carbonate, potassium carbonate, etc. can be added if needed. The range of the pH value almost same also as the bleaching fixing replenisher which diluted and prepared the bleaching fixing processing agent and the mother liquor in a processing tub is desirable.

[0040] Moreover, in addition to this, a bleaching fixing processing agent can be made to contain organic solvents, such as various kinds of fluorescent brighteners, a defoaming agent or a surfactant, a polyvinyl pyrrolidone, and a methanol. You may make a bleaching fixing processing agent contain as preservatives ant-RUSURU fin acids, such as sulfite-ion discharge nature compounds, such as sulfites (for example, a sodium sulfite, potassium sulfite, an ammonium sulfite, etc.), bisulfites (for example, a heavy ammonium sulfite, a sodium bisulfite, potassium bisulfite, etc.), and metabisulfites (for example, potassium metabisulfite, the sodium metabisulfite, a meta-pile ammonium sulfite, etc.), p-toluene sulfinic acid described above, and m-carboxy benzenesulfinic acid, etc. In this case, the addition of these compounds is converted into a sulfite ion or sulfinic-acid ion, and it is desirable that it is about 0.02-0.8 mols/l.

[0041] As preservatives for bleaching fixing processing agents, you may add an ascorbic acid besides the above, a carbonyl pile sulfurous-acid addition product, or other carbonyl compounds. Furthermore, you may add a buffer, a chelating agent, a defoaming agent, an antifungal agent, etc. if needed. the bleaching fixing processing in connection with this invention -- the processing time -- it is 10 - 60 seconds preferably for 5 to 240 seconds 25 degrees C - 60 degrees C of processing temperature are 30 degrees C - 50 degrees C preferably. Moreover, 20ml - the 250ml per sensitive material one m2 of 30ml - the 100ml of the amounts of supplements is 35ml - 60ml especially preferably.

[0042] Next, the container filled up with a bleaching fixing processing agent is explained. the bleaching fixing processing agent with which the container of the bleaching fixing processing agent of this invention was filled up -- the oxygen supply speed per l. becomes below 10ml / hr, becomes below 8ml / hr preferably, and becomes below 5ml / hr preferably especially Although zero are sufficient as the minimum of oxygen supply speed, the minimums based on the sealing nature of a practical container are 0.1ml / hr grade. In addition, an oxygen supply speed here is defined as what was measured by the following methods.

\*\* Seal nitrogen gas inside a container and leave this under the environment of oxygen:nitrogen =20:80 (volume ratio) at 25 degrees C and 50% of relative humidity for 24 hours.

\*\* Measure the oxygen volume inside a container (milliliter) by the gas chromatograph with a thermal conductivity detector.

\*\* volume (1) of the bleaching fixing processing agent which \*\* the acquired value by 24 and is further filled up with it \*\*\*\*.

Although such oxygen permeability is realizable by selection of the thickness of a container, and the various quality of the materials, the container which used the high density polyethylene or the polyethylene terephthalate as the single composition resin from the precipitation to a vessel wall, the little of adhesion of dirt, and loss in quantity of a waste plastic and the viewpoint of recycling is desirable. Moreover, the polyethylene of this invention or the container made from a polyethylene terephthalate also has advantages, like chemically stable being a thing and reproduction use is possible and it is also cheap for both the bleaching component and the fixing component besides not having bad influences (for example, deposit promotion of a wall surface etc.) on the stability of a processing agent as mentioned above. As a container, polyethylene or the container made from a polyethylene terephthalate is desirable at this point. The container which especially made polyethylene or the polyethylene terephthalate a single composition resin material is desirable.

[0043] When using a polyethylene container as a container for the bleaching fixing processing agents of this invention, a low density polyethylene (it abbreviates to LDPE henceforth and calls), a medium density polyethylene (it abbreviates to MDPE henceforth and calls), or a high density polyethylene (it abbreviates to HDPE henceforth and calls) can be used. a desirable mode -- the main part of a container -- HDPE -- fabricating -- a cap and packing -- as for a member etc., it is desirable to fabricate by another HDPE or another LDPE The density of HDPE preferably used for this invention is the thing of 0.941-0.969. The polyethylene of this density range is manufactured by the polymerization method belonging to the so-called medium-voltage methods, such as a Ziegler process and the Philips method, and a low voltage method, it is a linear molecule with little branching, so it is known that degree of crystallinity is high. moreover -- since LDPE is compounded by the high-pressure-polymerization method, the density is 0.910-0.925 and it is structure with much branching compared with HDPE -- so, bulk -- it is high, and

since it is rich in flexibility and shock resistance, on the above-mentioned parts, it is convenient

[0044] Although it is good to use HDPE of the above-mentioned density range as a container used for this invention, 0.3-7.0g / thing that is 0.3-5.0g/10min preferably has the still more desirable melt index (it is the method specified to ASTM D1238 and measures by 2.16kg of extrusion pressure at the temperature C of 190 degrees) of the HDPE. 10 min. Since adhesion of a coloring object is prevented to the coloring of a HDPE container and the wall of a container by the passage of time when there is nothing and it uses for the container for color development processing agents as stable as a container for bleaching fixing processing agents, when it was in this range, it is convenient although the processing agent kit which communalized the container of a color development processing agent and a bleaching fixing processing agent, or the cartridge which unified it is constituted. If the value of a melt index is in this range, the homogeneity of the container thickness suitable for a mini-laboratory use which is comparatively easy to fabricate the small bottle about [ of thin meat ] entering 0.5-3.0l., therefore suits the purpose of this invention is excellent, and a dimensional accuracy can fabricate a high container. However, the polyethylene container for the bleaching fixing processing agents of this invention is not restricted to HDPE of the above-mentioned quality of the material. Although the thickness of the desirable container in this invention changes with quality of the materials, it is 0.4-1.0mm more preferably 0.3-1.5mm especially preferably 0.1-2.0mm.

[0045] Fabrication of a polyethylene bottle has forming methods, such as injection molding, blow molding (injection blow molding and extrusion blow molding are included), extrusion molding, and a vacuum forming, and can adopt the forming method according to the purpose. As for the main part of the HDPE bottle used for this invention, manufacturing by the blow molding method is desirable, and it is desirable to especially manufacture by the injection-blow-molding method. Extending after injection blow molding furthermore is also good. Moreover, as for a cap, it is desirable to manufacture by injection molding or injection blow molding.

[0046] In HDPE used for the container of a bleaching fixing processing agent constituent, when adding an additive into resin material, HDPE using the additive which does not carry out a bad influence to a bleaching fixing processing agent constituent from a viewpoint of the common possibility of a processing agent container at an alkaline development agent constituent, either is desirable. As such an additive, carbon black, a titanium white, a calcium silicate, Additives, such as pigment [ , such as a silica, ], calcium-carbonate, 2, and 6-G t-butyl-4-methyl phenol (BHT), JISECHIRU sulfide, a tris (laurylthio) force fight, other amine systems, Skid agents, such as known antioxidants, such as a thioether system and a phenol system, stearin acid, or its metal salt, You may add the known ultraviolet ray absorbent which has compatibility in polyethylene including a 2-hide ROKISHI-4-n-octyloxy benzophenone, the known plasticizer which has compatibility in polyethylene as occasion demands. As for the total amount of these additives, it is desirable that it is 50% or less of the total amount of a plastics raw material admixture. That in which the ratio of polyethylene does not contain a plasticizer at 85% or more preferably is good, and that in which the ratio of polyethylene does not contain a plasticizer at 95% or more more preferably is good.

[0047] Moreover, about the cap of a container, it is desirable that it is not necessary to be necessarily HDPE for example, and it is HDPE although LDPE is sufficient. However, even if it is HDPE, it is not necessary to be HDPE with the same density as the main part of a container, and a melt index, and HDPE of suitable grade can be chosen by the confidentiality of \*\*\*\*\* with the ease of fabricating as a cap, or the regio oralis of the main part of a container. Moreover, density can also set only \*\*\*\*\* with the regio oralis of the seal portion of the cap of HDPE, i.e., the main part of a container, to LDPE and MDPE of 0.91-0.94. Use of such slight LDPE or MDPE does not affect reproduction use of polyethylene.

[0048] Although the configuration and structure of a container which are filled up with the thick liquid-development agent constituent of this invention can be arbitrarily designed according to the purpose, they can also use a thing with the flexible septum of a publication for an elastic type given in JP,58-97046,A, 63-50839, JP,1-235950,A, JP,63-45555,A, etc., JP,58-52065,A, 62-246061, 62-134626, etc. at everything but general fixed form bottle structure.

[0049] In this invention, when not taking into consideration common use of a container with a development agent, it is also desirable to use the container of a polyethylene terephthalate. This resin is easy to be understood by the acid or alkali adding water as a weak point common to polyester resin. However, also with strong acidity, since a bleaching fixing agent is not strong alkali, either, to hydrolysis, polyester resin like a polyethylene terephthalate is also stable, and, moreover, it has physical intensity sufficient as a processing agent container for it. The container which fitted the condensed type bleaching fixing agent by blow molding can be made. The forming container which made the form which performs injection molding and is called preforming especially, moved subsequently to metal mold, carried out blow molding, and performed biaxial extension is desirable. This resin adds the color for coloring and it can be used for it also as a coloring container. Moreover, although additives, such as a plasticizer, are not usually used, a glass fiber may be added and you may strengthen. It excels in physical intensity and the shock-proof field as a container for photographs.

[0050] The bleaching fixing processing agent of this invention is constituted to a kit combining the processing agent for slurry etc. depending on a color development processing agent and the case. A kit is one mode for which it was suitable for mini-laboratories to consider as the cartridge gestalt which contained in one container collectively and was united with it from handling nature, transportability, etc. The quality of the material of a cartridge also has shock resistance, it is lightweight and the product made from corrugated paper, wooden, or the product made from plastics which is also a low cost is suitable.

[0051] Next, the mode of the desirable processing equipment which uses the bleaching fixing processing agent of this invention is explained.

[0052] The bleaching fixing processing agent of this invention entering a container is suitable for using it combining the processing equipment of the method which automatic-unstops and is prepared automatically. the water used for washing while the water of a constant rate washed the inside of a container, after equipping with the container which filled up the processing agent constituent with this equipment and discharging the constituent inside a container to a development supplement tub or a direct developer tank -- a supplement tub -- introducing -- manufacture of a replenisher -- it was used as service water and the method developed using the replenisher which made such and was obtained This development operation method is a method which it was hard to take lessons for an affix from the wall of the container of this invention, and uses especially the advantage that washing is easy, effectively. Although washing of a spray method is desirable for the water of a constant rate especially washing the inside of a container, it is not necessarily limited to this. If the processing agent has taken the cartridge composition put into each processing agent container, such as development and bleaching fixing, by one receipt case when equipping processing equipment with a processing agent container, wearing and ejection work will be done collectively and much more reduction of labor development work will be done.

[0053] In this case, if an auto-processor is loaded with the container of a developer constituent, the lid of a container will be unstopped automatically and it will have the structure by which fluid contents are discharged smoothly. Moreover, by the method indicated by each official report, such as JP,6-82988,A and JP,8-220722,A, the interior of a container becomes pure, without applying a help with the spray of a wash water, can be treated cleanly and becomes easy [ recycling of a waste container ], and a wash water -- manufacture of a development replenisher etc. - - since it is used as some service water, it does not become waste fluid

[0054] When drawing explains the gestalt of this operation further, in the printer processor 10 of drawing 1 , left half part 10A is the printer section, and a right half part is the processor section. It is equipped with processing agent containers which constitute a kit, such as a development agent and a bleaching fixing processing agent, in the state where the regio oralis of a container was collectively turned to the processing agent container stowage 303 of processing equipment down in the form of a cartridge. The dotted line 301 shows that it is equipped with a processing agent cartridge. Drawing 2 explains the composition of the bottle 300 as a container for photographic-processing agents. The bottle 300 is equipped with the main part 302 of a bottle as shown in drawing 2 . The main part 302 of a bottle is formed in the prismatic in the air in this embodiment. Moreover, the upper-limit section of the main part 302 of a bottle is made into the shape of a taper whose diameter was reduced gradually, and the cylinder-like neck 306 with which the male screw 304 was cut by the periphery section is formed. Opening of the upper-limit section of this neck 306 is carried out, and receipts and payments of the replenisher mentioned above through this opening can be performed. however, the upper-limit section of this neck 306 -- a polyethylene (LDPE) plate -- the member 308 is arranged and the seal of the time of use is carried out Thin cross-joint type slitting is prepared in this plate 308 member, and the work which is easy to break with the \*\*\*\* nozzle for beginning to pass bottle contents is carried out.

[0055] Moreover, the bottle 300 is equipped with the cap 310 as a holddown member. By being formed in the shape of [ which carried out opening towards the neck 306 ] a cylinder like object with base, among those the female screw 318 corresponding to the male screw 304 formed in the neck 306 being cut by the periphery, being able to screw to a neck 306, and screwing to a neck 306, this cap 310 presses down the polyethylene plate 308 at a cap's 310 pars basilaris ossis occipitalis 312, and can fix the polyethylene plate 308 to a neck 306. Moreover, the circular opening 314 is formed in a cap's 310 pars basilaris ossis occipitalis 312, and a plate 308 can be punched where a cap 310 is entrapped.

[0056] the supplement section of a processor is equipped with this bottle in the state of reverse -- having -- a \*\*\*\* nozzle -- the polyethylene plate from the lower part -- a member 308 is broken and it has become the structure which supplies contents to a supplement tub drawing 3 -- a \*\*\*\* nozzle -- a polyethylene plate -- the state where the member 308 was broken is shown and contents are discharged by the supplement tub Then, a wash water is injected from the injection nozzle 214 attached to the \*\*\*\* nozzle, the interior of a container is washed, and it is used as a part of dilution water for the washing waste water also being thrown into a supplement tub, and preparing a replenisher from a processing agent. Although the desirable mode of this invention which uses a bleaching fixing

processing agent container above for an auto-processor, equipping with it was described, the candidate for application of this invention is not limited to the development of this kind of automatic unstopping type processing liquid manufacture / supplement method.

[0057] Next, the color development, the processing liquid, and the process that the bleaching fixing processing agent of this invention is used are explained. A development process consists of each process of the color development, desilvering, rinsing or stabilization, and stabilization. in the case of the development of a color reversal film, black-and-white-develop negatives (the 1st development), and make it fog it -- it is accompanied by additional processes, such as a bath and a neutralization bath

[0058] From a color development processing agent, a development replenisher and a developer are prepared by the color development process, and it is used for it. Although a color developing agent is contained in it, desirable examples are a well-known aromatic primary amine color development chief remedy, especially a p-phenylene diamine derivative, and although the example of representation is shown below, it is not limited to these. Moreover, although it adds so that a coupler may be colored black, and there is some monochrome sensitive material which forms monochrome picture using general-purpose common color development liquid in recent years, the following color development liquid is applied also to processing of this kind of sensitive material.

[0059] 1) N, N-diethyl-p-phenylene diamine 24-amino-N, N - Diethyl-3-methylaniline 34-amino-N- (beta-hydroxyethyl)-N-methylaniline 44-amino-N-ethyl-N-(beta-hydroxyethyl) aniline 54-amino-N-ethyl-N-(beta-hydroxyethyl)-3 - Methylaniline 64-amino-N-ethyl-N- (3-hydroxypropyl)-3-methylaniline 74-amino-N-ethyl-N-(4-hydroxy butyl)-3-methylaniline 84-amino-N-ethyl-N-(beta-methanesulfon amide ethyl)-3-methylaniline 94-amino - N, N-diethyl-3- (beta-hydroxyethyl) Aniline 104-amino-N-ethyl-N-(beta-methoxy ethyl)-3 methylaniline 114-amino-N-(beta-ethoxy ethyl)-N - Ethyl-3-methylaniline 124-amino-N- 4-amino-N-(4-carbamoyl butyl-N-n-propyl-3-methylaniline 15) N-(4-amino-3-methylphenyl)-3-hydroxy pyrrolidine 16N- (3-carbamoyl propyl-N-n-propyl-3-methylaniline 13) (4-amino-3-methylphenyl)-3-(hydroxymethyl) pyrrolidine 17N-(4-amino-3-methylphenyl)-3-pyrrolidine carboxamide [0060] Among the above-mentioned p-phenylene diamine derivatives, especially, as a desirable chief remedy, it is the instantiation compounds 5, 6, 7, 8, and 12, and compounds 5 and 8 are used abundantly also in it. Moreover, these p-phenylene diamine derivatives are usually the forms of salts, such as a sulfate, a hydrochloride, a sulfite, a naphthalene disulfon acid, and p-toluenesulfonic acid, in the state of a solid-state material. although it is mixed by the ratio determined as water on the occasion of use and being used by making a color development processing agent constituent into the used solution of the form of a development replenisher (or developer diluted further) -- the concentration of this aromatic primary amine developing agent in a used solution -- per 1l. of developers -- desirable -- two millimole - 200 millimole -- more -- desirable -- 12 millimole - it is 12 millimole - 150 millimole still more preferably 200 millimole

[0061] In color development liquid, usually A hydroxylamine derivative or its salt Although N-alkyl hydroxylamine or its salt is added in many cases, or as preservatives Alkanolamines, a hydroxylamine derivative, and hydroxamic acids Hydrazides, phenols, alpha-hydroxyketones, and alpha-amino ketones A saccharide, polyethyleneimine, monoamines, diamines, polyamine, quarternary ammonium salt, nit ROKISHI radical, alcohols, oximes, diamide compounds, especially condensed ring formula amines, etc. are effective. these -- JP,63-4235,A, 63-30845, 63-21647, 63-44655, 63-53551, 63-43140, 63-56654, 63-58346, 63-43138, 63-146041, 63-44657, 63-44656, and U.S. patent 3,615,503rd a number -- said -- 2,494,903 It is indicated by each official report or specifications, such as a number, JP,52-143020,A, and JP,48-30496,B. When it constitutes a processing agent constituent, these \*\*\*\* agents have that it is [ much ] convenient to constitute as a processing agent part different from a chief remedy.

[0062] As for color development liquid (especially developer for color-print material), although  $3.5 \times 10^{-2}$  to  $1.5 \times 10^{-1}$  - one mol /of chloride ions is usually contained in many cases l., since a chloride ion is usually emitted to a developer as a by-product of development, a replenisher has many things of addition needlessness. It is in the same situation as the case of a chloride ion also about content of bromine ion. The bromine ion in color development liquid is  $1.0 \times 10^{-1}$  - three mols/l. or less in processing of the charge of photography material at processing of about one to  $5 \times 10^{-1}$  - three mols [ l. ] /, and print material.

[0063] Since it is an important quality-of-image property that the white ground of the background of a screen is white when the sensitive material by which a development is carried out is color printing paper, the fluorescent brightener of a stilbene system fluorescent brightener especially a JI (TORIAJIRUAMINO) stilbene system, and the 4 and 4'-diamino -2 and a 2'-disulfo stilbene system may be added in color development liquid. This stilbene system fluorescent brightener can be added to either desilvering liquid besides color development liquid, or sensitive material. When making it contain in color development liquid, the suitable concentration is  $1 \times 10^{-4}$  to  $5 \times 10^{-1}$  - two mols/l., and is  $2 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-1}$  - two mols/l. more preferably.

[0064] Color development liquid and a development replenisher are more preferably used by 10.0-12.5 pH 9.5 or more. In order to hold pH stably, it is desirable to use various buffers. As a buffer, phosphate, borate, tetraboric-acid

salt, hydroxy benzoate, glycyl salt, N, and N-dimethyl glycine salt, a leucine salt, a norleucine salt, a guanine salt, 3, 4-dihydroxyphenylalanine salt, an alanine salt, an aminobutyric-acid salt, the 2-amino-2-methyl -1, 3-propanediol salt, a valine salt, a proline salt, a tris hydroxy aminomethane salt, a lysine salt, etc. can be used out of the above-mentioned carbonate. the concentration in the color development replenisher in which the amount of this buffer carried out dilution manufacture -- 0.01-2 mols/l. or more -- especially -- It is added in a constituent so that it may become in 1. and 0.1 mols/l. - 0.5 mols /.

[0065] In a color development processing agent constituent, the various chelating agents which are suspending agents of other color development liquid components, for example, calcium, and magnesium, or are also stable disposition top agents of a color developer can also be added. For example, nitrilotriacetic acid, a diethylenetriamine pentaacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, N, N, and N-trimethylene phosphonic acid, ethylenediamine - N, N, N', and N'-tetramethylen sulfonic acid, An Ethylenediamine N, N-JI succinic-acid, N, and N-JI (carboxylate)-L-aspartic acid, beta-ARANINJI succinic acid, a tolan SUSHIRO hexanediamine tetraacetic acid, 1, 2-diaminopropane tetraacetic acid, A glycol-ether diamine tetraacetic acid, an ethylenediamine ortho hydroxyphenyl acetic acid, 2-phosphono butane - 1, 2, 4-tricarboxylic-acid, 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic-acid, N, and N'-screw (2-hydroxy benzyl) ethylenediamine - An N and N'-JI acetic acid, 1, 2-dihydroxybenzene -4, 6-disulfon acid, etc. are mentioned. You may use together two or more sorts of these chelating agents if needed. The amount of these chelating agents should just be sufficient amount to block the metal ion in color development liquid. For example, per l. It adds so that it may become about 0.1g-10g.

[0066] In color development liquid, arbitrary accelerators can be added as occasion demands. As an accelerator, the well-known thioether system compound expressed by many official reports, a p-phenylene diamine system compound, quarternary ammonium salt, an amine system compound, polyalkylene oxide, other 1-phenyl-3-pyrazolidone, imidazole derivatives, etc. can be added if needed.

[0067] Moreover, in color development liquid, arbitrary fogging inhibitors can be added if needed. As a fogging inhibitor, an alkali-metal halogenide and an organic fogging inhibitor can be used. As an organic fogging inhibitor, the nitrogen-containing heterocycle compound like a benzotriazol, 6-nitrobenzimidazole, 5-nitroglycerine iso indazole, 5-methyl benzotriazol, 5-nitrobenzo triazole, a 5-chloro-benzotriazol, the 2-thiazolyl-benzimidazole, the 2-thiazolyl methyl-benzimidazole, indazole, hydroxyazaindolizine, and an adenine can be raised as an example of representation, for example. Moreover, you may add various surfactants, such as polyalkylene glycols, an alkyl sulfonic acid, an aryl sulfonic acid, an aliphatic carboxylic acid, and an aromatic carboxylic acid. The color development replenisher or developer prepared from the color development constituent and it which are used above combining the bleaching fixing processing agent of this invention was explained.

[0068] When the sensitive material by which a development is carried out is color-print material, the processing temperature of the color development is 30-55 degrees C, is 35-55 degrees C preferably, and is 38-45 degrees C more preferably. Development time is 5 - 90 seconds, and is 15 - 60 seconds preferably. Although the amount of supplements has the fewer desirable one, 15-600ml per two is suitable, and is 30-60ml especially preferably 15-120ml preferably 1m of sensitive material.

[0069] On the other hand, in color development processing of the Calah-negative and a Calah-liver-ape film, development temperature is 20-55, and it is 30-55 degrees C preferably, and it is 38-45 degrees C more preferably. Development time is 20 seconds - 6 minutes, and is 30 - 200 seconds preferably. Moreover, by the Calah-liver-ape, 1 - 4 minutes is especially desirable. Although the amount of supplements has the fewer desirable one, 100-800ml per two is suitable, and is 250-400ml especially preferably 200-500ml preferably 1m of sensitive material.

[0070] Moreover, although the bleaching fixing processing agent of this invention is used for the desilvering process for color photography sensitive material, the composition of a desilvering process can take various gestalten, as shown below. Although the bleaching fixing processing agent of this invention is prepared by the bleaching fixing replenisher, and is added by the bleaching fixing tub and a desilvering process usually consists of only this process, as shown below, bleaching or a fixing process may be added.

[0071] Composition (process 1) of the desilvering process of a typical color development Bleaching fixing (process 2) Bleaching-bleaching fixing (process 3) Bleaching-bleaching fixing-fixing (process 4) Fixing-bleaching fixing (process 5) It is divided into two or more baths as occasion demands, and a cascade method may be used for each process of bleaching fixing-fixing and these bleaching, bleaching fixing, and a fixing process.

[0072] Although conditions, such as composition of the processing liquid obtained from a bleaching fixing processing agent and it, temperature of a bleaching fixing process, and the processing time, were already explained, some supplement is performed about this process. Since carrying out aeration holds a photograph performance stably when performing continuous processing for a long time, the bleach fix bath used for this invention is desirable. A well-known means can be used for aeration in this industry, and absorption of the air using the entrainment and ejector of air etc. can be carried out. It is desirable to make air emit into liquid on the occasion of

the entrainment of air through the aeration pipe which has a detailed pore. Such an aeration pipe is widely used for the aerator in an activated sludge treatment etc. However, since unnecessary oxidization of a processing liquid component is brought about, it is necessary to avoid too much aeration. aeration -- being related -- Z-121 of the Eastman Kodak Co. issue, and a you JINGU process and C-41 -- the matter of a publication can be used for the 3rd edition (1982) and BL-1-BL-2 page In the processing using the processing liquid which has bleaching ability, it is desirable that stirring is carried out and the octavus page of JP,3-33847,A, the upper right column, the 6th line - the lower left column, and the content of the 2nd-line publication can use for the operation as it is.

[0073] In a desilvering process, it is desirable that stirring is strengthened as much as possible. The method of making the jet of processing liquid colliding with the emulsion side of a sensitive material given in JP,62-183460,A as the concrete method of stirring strengthening, How to raise the stirring effect using the rotation means of JP,62-183461,A, Furthermore, sensitive material is moved contacting the wiper blade and emulsion side which were established into liquid, and the method of raising the stirring effect more and the method to which the amount of circulating flows of the whole processing liquid is made to increase are mentioned by turbulent-flow-izing an emulsion front face. Such an improvement means in stirring is effective also in any of bleach liquor, a bleach fix bath, and a fixer. The improvement in stirring speeds up supply of the bleaching agent to the inside of an emulsion film, and a fixing agent, and is considered to raise desilvering speed as a result. Moreover, a facilitatory effect can be made to be able to increase remarkably or the aforementioned improvement means in stirring can make the fixing inhibitory action it is effective and according to a bleaching accelerator cancel by the case where a bleaching accelerator is used.

[0074] As for the auto-processor used for this invention, it is desirable to have the sensitive-material conveyance means of a publication in JP,60-191257,A, 60-191258, and 60-191259. Such a conveyance means has the high effect of being able to cut down remarkably carrying in of the processing liquid from a pre-bath to a post-bath, and preventing the performance degradation of processing liquid, as given in aforementioned JP,60-191257,A. Such an effect is effective in shortening of the processing time in each process, and especially reduction of the amount of processing liquid supplements.

[0075] Moreover, the bleach fix bath of this invention collects the overflow liquid after using it for processing, and after it adds a component and corrects composition, it can reuse it. Although such operation is usually called reproduction, such reproduction can also do this invention preferably. About a reproductive detail, the matter of a publication is [ the Fuji Photo Film processing manual of the Fuji Photo Film Co., Ltd. issue, a FUJIKARA paper, and 12th page - 13 pages / of process CP-45X / (October, 1991 revision) ] applicable.

[0076] Although a well-known bleaching agent can be used for the bleach liquor and a bleaching processing agent in the development process using the bleaching fixing processing agent of this invention when a bleaching process is further added before a bleaching fixing process, it is iron (III) especially. Organic acids, such as organic complex salt (for example, complex salt of amino polycarboxylic acids) or a citric acid, a tartaric acid, and a malic acid, a persulfate, a hydrogen peroxide, etc. are used preferably.

[0077] It is iron (III) among these. Especially organic complex salt is desirable from a viewpoint of quick processing and environmental pollution prevention. Iron (III) If useful amino polycarboxylic acids or those salts are enumerated in order to form organic complex salt, ethylenediaminetetraacetic acid, a diethylenetriamine pentaacetic acid, 1, 3-diaminopropane tetraacetic acid, a propylenediamine tetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, a cyclohexanediaminetetraacetic acid, iminodiacetic acids including an ethylene JIAMINJI succinic acid (S, S bodies) with biodegradability, an N-(2-carboxylate ethyl)-L-aspartic acid, beta-alanine diacetic acid, and methyl iminodiacetate, etc. can be mentioned. Any of sodium, a potassium, a lithium, or an ammonium salt are sufficient as these compounds. In these compounds, an ethylene JIAMINJI succinic acid (S, S bodies), an N-(2-carboxylate ethyl)-L-aspartic acid, beta-alanine diacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, 1, 3-diaminopropane tetraacetic acid, and methylimino 2 acetic acid are the iron (III). Complex salt is desirable from the good thing of photograph nature. Such 2nd iron ion complex salt may be used in the form of complex salt, and the 2nd iron ion complex salt may be made to form in a solution using the 2nd iron salt, for example, ferric sulfate, ferric chloride, ferric nitrate, ferric ammonium sulfate, the 2nd iron of phosphoric acid, etc. and chelating agents, such as an amino polycarboxylic acid. Moreover, more than it forms the 2nd iron ion complex salt, you may use a chelating agent superfluously.

[0078] These iron (III) 0.01-1.0 mols /of 0.05-0.50 mols /of additions of an organic complex are [ 1. / 1. ] 0.10-0.50 mols/l. still more preferably preferably in a replenisher, and a bleaching agent processing agent is designed so that it may become the replenisher of this concentration by dilution.

[0079] the case where the sensitive material processed is the Calah-negative and the Calah-reversal film -- bleaching time -- usually -- 1, for 0 second to 6 minutes and 30 seconds, it is 30 seconds - 4 minutes and 30 seconds preferably, and is 1 minute from 10 seconds in the bleaching processing for color-print material



[0080] Since it is substantially the same, the component added by other components and fixers of bleach liquor is abbreviated to the bleach fix bath prepared from the bleaching fixing processing agent of this invention and it which were already explained here.

[0081] It is common after desilvering processing of fixing or bleaching fixing to perform rinsing or rinsing alternative slurry processing, slurry processing, or its both. rinsing or rinsing at a rinsing alternative stabilization (it collects below and states as rinsing processing) process -- amount of water can be broadly set up according to the number (number of stages) of the property (for example, based on use materials, such as a coupler) of sensitive material, a use and rinsing water temperature, and rinsing tanks, and other various conditions Among these, the relation between the number of rinsing tanks in a multi-stage counterflow method and amount of water is journal and OBU THE society OBU motion picture - and - tele vision en JINIAZU. (Journal of the Society of Motion Picture and TelevisionEngineers) It is the method of a publication and the 64th volume and p.248-253 (the 1955 year May issue) can be asked. Usually, as for the number of stages in a multi-stage counterflow method, 3-15 are desirable, and especially 3-10 are desirable.

[0082] according to a multi-stage counterflow method -- rinsing -- the problem of being able to decrease sharply and the suspended matter which the bacterium bred by the increase in the residence time of the water within a tank, and was generated adhering to sensitive material produces amount of water The method of making JP,62-288838,A reducing the calcium of a publication and magnesium as a solution of such a problem can be used very effectively. moreover, the germicide which is-a publication can also be used for the volume chlorine-based germicides, such as an iso thiazolone compound given in JP,57-8542,A, and chlorinated-isocyanuric-acid sodium given in SAIABENDAZORU and a 61-120145 official report, a benzotriazol given in JP,61-267761,A, a copper ion, other Horiguchi \*\*\*\* "chemistry of antimicrobial mildewproofing" (1986) Sankyo Publishing Co., Ltd., and on sanitation technical meeting, a "sterilization [ of a microorganism ], sterilization, and mildewproofing technical" (1982) technology meeting, and the edited by Society for Antibacterial and Antifungal Agents, Japan "an antifungal agent encyclopedia" (1986)

[0083] Furthermore, a surfactant and the chelating agent represented by EDTA as a water softener can be used for rinsing water as a ridge agent. It can also process by direct slurry, without passing through a rinsing process following the above rinsing process. The aldehyde compound which the compound which has a picture stabilization function is added, for example, is represented by formalin, the buffer for preparing on the film pH suitable for coloring matter stabilization, and an ammonium compound are raised to slurry. Moreover, the azo RIRUME chill amines of a publication etc. are added by aldehydes, such as formaldehyde which inactivates the Magenta coupler which remains and prevents the tenebrescence of coloring matter, and generation of a stain, an acetaldehyde, and pyruvic aldehyde, a methylol compound given in U.S. Pat. No. 4786583 and a hexamethylenetetramine, hexahydrotriazine given in JP,2-153348,A, a formaldehyde pile sulfurous-acid addition product given in U.S. Pat. No. 4921779, the Europe patent public presentation official report No. 504609, said 519190 numbers, etc. Moreover, since a fungus resistance is given to the sensitive material after propagation prevention of the bacterium in the inside of liquid, or processing, said various germicides and antifungal agent can be used.

[0084] Furthermore, a surfactant, a fluorescent brightener, and a hardening agent can also be added. In the processing concerning this invention, when carried out directly, without stabilization passing through a rinsing process, all the well-known methods of a publication can be used for JP,57-8543,A, 58-14834, a 60-220345 official report, etc. In addition, it is also a desirable mode to use chelating agents, such as the 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic acid, and ethylenediamine 4 methylene phosphonic acid, magnesium, and a bismuth compound.

[0085] The so-called rinse is similarly used as the wash bath used after desilvering processing, or slurry. Rinsing water or desirable pH of slurry is 4-10, and is 5-8 still more preferably. Although temperature can be variously set up in the use, the property, etc. of sensitive material, generally 20 degrees C - 50 degrees C are 25 degrees C - 45 degrees C preferably. Dryness is performed following the process of rinsing or slurry processing. After coming out from a viewpoint which reduces the amount of carrying in of the moisture to a picture film from a wash bath, it is also possible to bring dryness forward by absorbing water with a squeeze roller, cloth, etc. immediately. Although it is natural as an improvement means from a dryer side, it is possible to bring dryness forward by changing the configuration of to make temperature high or a spray nozzle, and strengthening a dryness wind etc. Furthermore, dryness can be brought forward also by adjustment of the ventilation angle to the sensitive material of the dryness style, and the removal method of a drainage wind as indicated by JP,3-157650,A.

[0086] The color photography sensitive material which is the candidate for application of the development method which uses the bleaching fixing processing agent of this invention is explained. The processing agent of this invention is applicable to a general color photography sensitive material regardless of the object for photography, and the object for a print. That is, it can apply to any development of a negative color film, a color reversal film, and color printing paper, and can apply to the object for the object for general, and movies, and all for professional.

Especially an effect of the invention is large, and the desirable candidates for application are a color paper and a color reversal paper, and are color papers especially.

[0087] As for sensitive material, at least one-layer photosensitive layer is prepared on the base material. As a typical example, it is the silver-halide photosensitive material which has at least one photosensitive-layer unit which consists of two or more silver-halide emulsion layers from which photosensitivity differs although color sensitivity is substantially the same at a base material top. The photosensitive-layer unit has color sensitivity they to be [ any of a blue glow, green light, and red light ], and multistory [ of those photosensitive-layer units ] is carried out in multilayer silver-halide color photography sensitive material. You may prepare a nonphotosensitivity layer between the above-mentioned silver-halide photosensitive layers and in the best layer and the lowest layer.

[0088] The below-mentioned coupler, the director compound, the color mixture inhibitor, etc. may be contained in these. Two or more silver-halide emulsion layers which constitute each photosensitive-layer unit can take various arrays on a base material as indicated by each official report of DE1,121,470, GB923,045, JP,57-112751,A, 62-200350, 62-206541, and 62-206543. the high sensitivity blue (photosensitive layer BH) / low sensitivity blue photosensitive-layer [ from the furthest side from a base material as an example ] (BL) / high sensitivity green photosensitive-layer (GH) / low sensitivity -- green -- it can install in order of the order of photosensitive-layer (GL) / high sensitivity red (photosensitive layer RH) / low sensitivity red photosensitive layer (RL), the order of BH/BL/GL/GH/RH/RL, or BH/BL/GH/GL/RL/RH etc. In addition, it is not necessary to necessarily summarize the composition layer of GL, RL, and BL in the multistory composition of one, and the lamination which the low sensitivity layer or the high sensitivity layer separated can also be taken as indicated by JP,55-34932,B, JP,56-25738,A, and 62-63936.

[0089] Moreover, a silver-halide emulsion layer with the highest photosensitivity and a middle lamella are arranged for the upper layer, the low silver-halide emulsion layer of photosensitivity is arranged more nearly further than a middle lamella for the silver-halide emulsion layer of low photosensitivity, and a lower layer rather than it as indicated by JP,49-15495,B, and the array which consists of three layers from which the photosensitivity which photosensitivity was able to lower one by one toward the base material differs is mentioned. Even when it consists of three layers from which such photosensitivity differs, different composition like JP,59-202464,A is also possible. in order to improve color-reproduction nature -- US No. 4,663,271 -- said -- No. 4,705,744 -- said -- to the main photosensitive layer, it may adjoin or approach and the donor layer (CL) of the interlayer effect from which the main photosensitive layers of a publication, such as BL, GL, and RL, and a spectral sensitivity distribution differ on the specifications of No. 4,707,436, JP,62-160448,A, and 63-89850 may be arranged

[0090] The photosensitive silver-halide emulsion in the sensitive material as positive material, such as a color paper, has the silver-halide particle in which the remainder is a silver bromide at at least 95-mol %, and silver chloride content does not contain silver iodide substantially to a desirable bird clapper. "here -- silver iodide is not included substantially" -- silver iodide content -- less than [ 1 mol % ] -- desirable -- less than [ 0.2 mol % ] -- zero-mol % is meant still more preferably Moreover, silver chloride content has [ the above-mentioned silver-halide emulsion ] a desirable silver-halide emulsion beyond 98 mol % from a viewpoint of quick processability. It is desirable especially from high sensitivity being obtained for what has a silver-bromide localization phase on the front face of a silver chloride particle, and moreover being able to attain stabilization of a photograph performance also in such a silver halide.

[0091] The silver-halide emulsion contained in much more photosensitive silver-halide emulsion layer at least has that desirable whose coefficient of variation (what \*\*ed) standard deviation of a grain-size distribution by average grain size) of a grain-size distribution is 15% or less, and 10% or less of its mono dispersion emulsion is more desirable. Moreover, it is desirable to mix and use the above-mentioned mono dispersion emulsion into a two or more sort same layer for the purpose which obtains latus latitude. At this time, it is desirable that the average grain size differs 15% or more, as for each mono dispersion emulsion, differing 20 to 60% is more desirable, and it is desirable especially to differ further 25 to 50%. Moreover, as for the sensitivity difference of each mono dispersion emulsion, it is desirable that it is 0.15 - 0.50logE, it is more desirable that it is 0.20 - 0.40logE, and it is still more desirable that it is 0.25 - 0.35logE.

[0092] In order to acquire a positive picture, it is effective to use the silver-halide emulsion which the salt silver bromide beyond silver chloride content 95 mol % which does not contain silver iodide substantially is made to contain iron, a ruthenium, and/or  $1 \times 10^{-5}$  to  $1 \times 10^{-1}$  ten - three mols per one mol of silver halides of osmium compounds, and contains a  $1 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-1}$  ten - five mols [ per one mol of silver halides ] iridium compound in a silver-bromide localization phase.

[0093] The monotonous particle and un-monotonous type multiplet-structure particle which mainly have the internal structure of iodine silver bromide are used for the color sensitive material, for example, a multilayer negative color film and a color reversal film, for the purpose of photography. A desirable silver halide is the iodine silver bromide



and iodine silver chloride containing the silver iodide not more than abbreviation 30 mol %, or a YOU salt silver bromide. Especially a desirable thing is the iodine silver bromide or the YOU salt silver bromide containing the silver iodide from about two-mol % to about ten-mol %. The things which have crystal defects which have irregular crystal form like what has a regular crystal like a cube, an octahedron, and 14 face pieces, a globular shape, and a tabular, such as a thing and a twin plane, or those compounded types are sufficient as the silver-halide particle in a photographic emulsion. A large size particle until it results in about 10 micrometers is sufficient as a projected-area diameter, and a polydispersed emulsion or the mono dispersion emulsion of the particle size of a silver halide is sufficient even as particle about 0.2 micrometers or less. The silver-halide photographic emulsion which can be used for this invention For example, Research Disclosure No.17643 (December, 1978), 22-23 pages, "I. emulsion manufacture (Emulsion preparation and types)", (It abbreviates to RD hereafter) and -- said -- No.18716 (November, 1979) and 648 pages -- said -- No.307105 (1989) moons -- Physics of a photograph, and 863-865-page and "chemistry" pole MONTERU Co. \*\* written by Glafkides (P. Paul Montel [ Glafkides, Chemie et Phisique Photographique and ]) 1967, the Duffin work "photographic-emulsion chemistry", the Focal Press Co. \*\* (G. F.Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966), The method indicated by manufacture of a photographic emulsion, "application" Focal Press Co. \*\* written by ZERIGUMAN (V. L.Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964), etc. It can use and prepare.

[0094] US3,574,628 and the mono dispersion emulsion which reached said 3,655,394 and was indicated by GB1,413,748 are also desirable. Moreover, a plate-like particle [ as / whose aspect ratio is about three or more ] can also be used for this invention. a plate-like particle -- Gutoff work and photographic science - and - engineering (Gutoff, Photographic Science and Engineering), and the 14th -- volume 248-257 page (1970); US4,434,226 -- said -- 4,414,310 -- said -- 4,433,048 -- said -- it can prepare easily by the method of a publication to 4,439,520 and GB2,112,157 The crystal structure may consist of halogen composition with heterogeneous interior and exterior, and the uniform thing may also be making the layer structure. The silver halide from which composition differs by the epitaxial junction may be joined, for example, it may be joined to compounds other than silver halides, such as rhodan silver and a lead oxide. Moreover, you may use the mixture of the particle of various crystal form. Although any of a mold which have a latent image in both a front face and the interior also with the surface latent-image type which mainly forms a latent image in a front face, or the internal latent-image type formed in the interior of a particle are sufficient as the above-mentioned emulsion, it is required to be the emulsion of a negative mold. You may be a core / interior latent-image type emulsion of a shell mold given in JP,63-264740,A in internal latent-image type, and this manufacture method is indicated by JP,59-133542,A. Although the thickness of the shell of this emulsion changes with developments etc., 3-40nm is desirable and especially 5-20nm is desirable.

[0095] The material for photographs and additive of \*\*\*\* can be conventionally used for the silver-halide photosensitive material set as the object of this invention. The reflected type base material which prepared the light reflex layer in bright film base materials, such as a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, and a cellulose triacetate, and a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a cellulose triacetate, paper, etc. is desirable, in the latter, for the purpose of this invention, it laminates in two or more polyethylene layers and polyester layers, and the reflective base material of such a waterproof resin layer (lamination layer) which contains white pigments, such as titanium oxide, in a monostromatic at least is desirable for it.

[0096] Furthermore, it is desirable to contain a fluorescent brightener in the aforementioned waterproof resin layer. Moreover, you may distribute a fluorescent brightener in the hydrophilic-colloid layer of a sensitized material. As a fluorescent brightener, preferably, a benzo oxazole system, a coumarin system, and a pyrazoline system can use, and it is the fluorescent brightener of a benzoxazolyl naphthalene system and a benzoxazolyl stilbene system still more preferably. Although especially the amount used is not limited, it is 1 - 100 mg/m<sup>2</sup> preferably. The mixing ratio in the case of mixing to a waterproof resin is 0.0005 - 3 % of the weight to a resin preferably, and is 0.001 - 0.5 % of the weight still more preferably.

[0097] In the sensitive material concerning this invention, in order to raise the sharpness of a picture etc. in a hydrophilic-colloid layer Europe patent EP 0,337,490A2 To the 27-76th page of a number specification, a publication, So that optical reflection density [ in / 680nm of this sensitive material / for the color (even inside oxo Norian system color) which can be decolorized by processing ] may become 0.70 or more add or It is desirable to carry out content of the titanium oxide by which surface treatment was carried out with the alcohols (for example, trimethylolethane) of 2 - tetravalence etc. into the waterproof resin layer of a base material 12% of the weight or more (preferably 14 % of the weight or more).

[0098] Moreover, in order to prevent various kinds of mold and bacteria which it breeds [ bacteria ] in a hydrophilic-colloid layer and degrade a picture in the sensitive material concerning this invention, it is desirable to add an antifungal agent like a publication to JP,63-271247,A.

[0099] Even if the sensitive material concerning this invention is exposed by the light, it may be exposed by infrared

light. As the exposure method, low illuminance exposure or high illuminance short-time exposure is sufficient, and, especially in the case of the latter, a laser scanning exposure method with the exposure time shorter than 10 to 4 seconds per pixel is desirable.

[0100] As the approach applied in order to process the materials (additive etc.) of the silver-halide emulsion applied to the sensitive material concerning this invention, or others, photograph composition layers (layer arrangement etc.), and this sensitive material, or an additive for processing, it is the Europe patent EP 0,355,660A2. What was mentioned to the thing indicated by the specification of a number, JP,2-33144,A, and JP,62-215272,A or the next table 1 is used preferably.

[0101]

[Table 1]

[0102] It is desirable to use together a color image shelf-life improvement compound like a publication on the Europe patent EP 0,277,589A No. 2 specifications with a pyrazoloazole coupler, and the above-mentioned pyrrolo triazole coupler and an acyl acetamide type yellow coupler in the sensitive material for [ of this invention ] application.

[0103] Moreover, it is good even if the cyan coupler of a publication uses [ JP,2-33144,A, the Europe patent EP 0333185A No. 2, JP,64-32260,A, the Europe patent EP 0456226A No. 1 specification, the Europe patent EP No. 0484909, the Europe patent EP No. 0488248 specification, and EP / 0491197A No. 1 ] it for everything but a phenol type coupler which was indicated by the well-known reference of the aforementioned table as a cyan coupler, or a naphthol type coupler. Application to the development of the silver-halide color photography sensitive material which contains the pyrrolo triazole derivative of a publication as a cyan coupler especially in official reports, such as JP,5-150423,A, 5-255333, 5-202004, 7-048376, and 9-189988, is also effective. However, the sensitive material which, of course, contained cyan couplers other than a pyrrolo triazole type coupler can also apply the method of this invention.

[0104] The international public presentation WO 92/No. 18901 and a this WO 92/No. 18902 and this WO [ 92/No. 18903 ] publication in everything but 5-pyrazolone system Magenta coupler which was indicated by the well-known reference of the aforementioned table as a Magenta coupler thing is also desirable. although a well-known pyrazoloazole type coupler is used for this invention besides these 5-pyrazolone Magenta couplers -- inside -- points, such as a hue, and picture stability, coloring nature, -- JP,61-65245,A, JP,61-65246,A, JP,61-14254,A, and the Europe patent 226,849th -- No. A -- said -- the 294,785th -- use of the pyrazoloazole coupler of a publication is [ of No. A ]

desirable

[0105] although a well-known acyl acetanilide type coupler is preferably used as a yellow coupler -- inside -- Europe patent EP0447969A No., JP,5-107701,A, JP,5-113642,A, and Europe patent EP-0482552A No. -- said -- the coupler of a publication is preferably used for EP-0524540A No. etc.

[0106] The negative color film set as the application object of this invention has the desirable case where it has a magnetic-recording layer. The magnetic-recording layer used for this invention is explained. With the magnetic-recording layer used for this invention, the water or organic-solvent system application liquid which distributed the magnetic-substance particle in the binder is painted on a base material. Ferromagnetic iron oxides, such as gammaFe 2O<sub>3</sub>, Co covering gammaFe 2O<sub>3</sub>, Co covering magnetite, Co content magnetite, a ferromagnetic chromium dioxide, a ferromagnetic metal, a ferromagnetic alloy, etc. can be used for the magnetic-substance particle used by this invention.

[0107] The binder used for a magnetic-substance particle can use the thermoplastics, the thermosetting resin, the radiation-curing nature resin, the reaction type resin, the acid, the alkali or the biodegradability polymer, the natural-product polymers (the cellulosic, sugar derivative, etc.), and those mixture of a publication for JP,4-219569,A. For example, a polyurethane resin, polyurethane polyester resin, a vinyl system copolymer, a cellulosic, acrylic resin, and a polyvinyl-acetal resin can be mentioned, and gelatin is also desirable.

[0108] A magnetic-recording layer may be made to have functions, such as curl regulation, antistatic, adhesion prevention, and head polish, on a lubricous disposition, another functional layer may be prepared in it, these functions may be made to give it, and the abrasive material of five or more non-globular form inorganic particles has [ at least one or more sorts of a particle ] desirable Mohs hardness. As composition of a non-globular form inorganic particle, impalpable powders, such as carbide, such as oxides, such as an aluminum oxide, a chrome oxide, a silicon dioxide, a titanium dioxide, and silicon carbide, a silicon carbide, and a titanium carbide, and a diamond, are desirable. the sensitized material which has a magnetic-recording layer -- US5,336,589 -- said -- 5,250,404 -- said -- 5,229,259 -- said -- it is indicated by 5,215,874 and EP466,130

[0109] Moreover, in sensitive-material Ming for [ these ] application, an antistatic agent is used preferably. As those antistatic agents, the macromolecule containing a carboxylic acid and a carboxylate, and a sulfonate, a cation nature macromolecule, and an ionic-surfactant compound can be mentioned. Moreover, as for sensitive material, it is desirable that there is slipping nature. As for a slipping agent content layer, it is desirable to use a photosensitive-layer side and a back side. As desirable slipping nature, it is 0.01 or more [ 0.25 or less ] in a dynamic friction coefficient, and the ester of a polyorganosiloxane, a higher-fatty-acid amide, a higher-fatty-acid metal salt, a higher fatty acid, and higher alcohol etc. is desirable.

[0110] It is desirable that a mat agent is included in sensitive material. Although an emulsion side, a back side, and whichever are sufficient as a mat agent, it is desirable especially to add to the outermost layer of drum by the side of an emulsion. Processing liquid fusibility or processing liquid insolubility is sufficient as a mat agent, and it is using both together preferably. For example, a polymethylmethacrylate, poly (methyl methacrylate / methacrylic-acid =9/1, or 5/5 (mole ratio)), a polystyrene particle, colloidal silica, etc. are desirable.

[0111]

[Example] Hereafter, although an example explains the mode and effect of this invention further, this invention is not limited to this.

[0112] The examination which shows many performances concerning the purpose of invention of the bleaching fixing processing agent of example -1 this invention below estimated.

[0113] (1) the gelatin undercoat which contains sodium dodecylbenzenesulfonate after performing corona discharge processing to the front face of the base material which comes to cover with a polyethylene resin both sides of the sensitive-material paper used for the development -- preparing -- further -- first pass - the layer [ seventh ] photograph composition layer was painted one by one, and the silver-halide color photography sensitive material of lamination shown below was produced The application liquid for each photograph composition layers was prepared as follows. The average grain size of the emulsion shown below is the average of the conversion diameter of the area of the particle measured by the so-called projection area method.

[0114] (Adjustment of application liquid)

12g and a cyan coupler B for the cyan coupler A of the fifth-layer application liquid manufacture following structure 100g, A cyan coupler C 50g, 62g (Cpd-6) of color image stabilizers, 13g (Cpd-7) of color image stabilizers, 38g (Cpd-9) of color image stabilizers, 12g (Cpd-14) of color image stabilizers, 110g (Cpd-15) of color image stabilizers, 62g (Cpd-16) of color image stabilizers, 74g (Cpd-17) of color image stabilizers, 74g (Cpd-18) of color image stabilizers, Dissolved 40g (Cpd-19) of color image stabilizers in 140g (Solv) of solvents, and 350ml of ethyl acetate, 6500g of 10% gelatin solution which contains 200ml of sodium dodecylbenzenesulfonate 10% was made to carry out emulsification distribution of this liquid, and the emulsification distribution object C was prepared.

[0115]

[Formula 2]

[0116] On the other hand, it is the salt silver-bromide emulsion C (a cube, 1:4 mixture of the large size emulsion C of 0.50 micrometers of average grain size, and the 0.41-micrometer small size emulsion C (silver mole ratio).). the coefficient of variation of a grain-size distribution is 0.09 and 0.11, respectively, and each size emulsion carries out localization content of the 0.5 mol % of silver bromides in a part of particle front face which makes a silver chloride a base -- having made -- it prepared Per one mol of silver, and to the large size emulsion C, 9.0xten - five mols of red-sensitive sensitizing dyes G and H shown in this emulsion below are added to 6.0xten - five mols, and the small size emulsion C, respectively. Moreover, the sulfur sensitization agent and the gold sensitization agent added, and chemical ripening of this emulsion was performed the optimal. The mixed dissolution of the aforementioned emulsification distribution object C and this salt silver-bromide emulsion C was carried out, and the fifth-layer application liquid was prepared so that it might become the after-mentioned composition. An emulsion coverage shows a silver content conversion coverage.

[0117] (The 1-4th and application of 5-7 layers) The application liquid layer [ 1st ] - the 4th layer and the 6th layer - for the 7th layer was also prepared by the same method as the fifth-layer application liquid. As a gelatin curing agent of each class, it is [ oxy-/ 1-]. -3 and 5-dichloro-s-triazine sodium salt was used. Moreover, the whole quantity is Ab-1, Ab-2, Ab-3, and Ab-4 to each class, respectively 15.0 mg/m<sup>2</sup>, 60.0 mg/m<sup>2</sup>, and 5.0 mg/m<sup>2</sup> And 10.0 mg/m<sup>2</sup> It added so that it might become.

[0118]

[Formula 3]

[0119] The following spectral sensitization coloring matter was used for the salt silver-bromide emulsion of each photosensitive emulsion layer, respectively.

- Blue-sensitive emulsion layer [0120]

[Formula 4]

[0121] (Per one mol of silver halides, and to the large size emulsion, 1.7xten - four mols of sensitizing dyes A, B, and C were added to 1.4xten - four mols, and the small size emulsion, respectively.)

- Green sensibility emulsion layer [0122]

[Formula 5]

[0123] (Per one mol of silver halides and a large size emulsion are received in a sensitizing dye D. 3.0xten - four mols) As opposed to a small size emulsion 3.6xten - four mols, and a sensitizing dye E Per one mol of silver halides, to the large size emulsion, 7.0xten - five mols and 2.8xten - four mols of sensitizing dyes F were added to 2.0xten - four mols, and the small size emulsion per one mol of silver halides, and to the large size emulsion to 4.0xten - five mols, and the small size emulsion

- Red-sensitive emulsion layer [0124]

[Formula 6]

[0125] (Per one mol of silver halides, and to the large size emulsion, 9.0xten - five mols of sensitizing dyes G and H were added to 6.0xten - five mols, and the small size emulsion, respectively.)

Furthermore, the 2.6xten - three mols per one mol of silver halides of the following compounds I were added to the

red-sensitive emulsion layer.

[0126]

[Formula 7]

[0127] moreover, a blue-sensitive emulsion layer and green sensibility emulsion layer and a red-sensitive emulsion layer -- receiving -- a 1-(3-methyl ureido phenyl)-5-mercapto tetrazole -- respectively -- 3.3xten - four mols per one mol of silver halides, and 1.0xten - three mols -- and 5.9xten - four mols added furthermore, the 2nd layer, the 4th layer, the 6th layer, and the 7th layer -- respectively -- 0.2 mg/m<sup>2</sup>, 0.2 mg/m<sup>2</sup>, 0.6 mg/m<sup>2</sup>, and 0.1 mg/m<sup>2</sup> It added so that it might become. Moreover, it is a 4-hydroxy-6-methyl to a blue-sensitive emulsion layer and a green sensibility emulsion layer. - 1, 3, 3a, and 1xten - four mols per one mol of silver halides of 2xten - four mols of 7-TETORAZA indenenes were added, respectively. Moreover, they are a methacrylic acid and the copolymer (the weight ratio 1:1, average molecular weight 200000-400000) of a butyl acrylate to a red-sensitive emulsion layer 0.05 g/m<sup>2</sup> It added. Moreover, it added so that it might become the 2nd layer, the 4th layer, and the 6th layer with 6 mg/m<sup>2</sup>, 6 mg/m<sup>2</sup>, and 18 mg/m<sup>2</sup> about a catechol -3 and 5-disulfon acid disodium, respectively. Moreover, the following colors (the inside of a parenthesis expresses a coverage) were added to the emulsion layer for irradiation prevention.

[0128]

[Formula 8]

[0129] (Lamination) Below, the composition of each class is shown. A number expresses a coverage (g/m<sup>2</sup>). A silver-halide emulsion expresses a silver conversion coverage.

- Polyethylene-resin lamination paper was used as a base material paper base material. White pigments (4 % of the weight of content [ TiO<sub>2</sub>; 16 % of the weight of content, ZnO; ]), and a fluorescent brightener (0.05 % of the weight of 8/2 (weight ratio) mixture:content of a 4 and 4'-screw (benzoxazolyl) stilbene and 4 and 4-screw (5-methyl benzoxazolyl) stilbene) and a blueness color (ultramarine blue) are included in the polyethylene resin by the side of the 1st layer.

[0130]

The 1st layer (blue-sensitive emulsion layer)

Salt silver-bromide emulsion (the large size emulsion A of a cube and 0.72 micrometers of average grain size, and 0 3:7 mixture with the 60-micrometer small size emulsion A (silver mole ratio). The coefficient of variation of a grain-size distribution is 0.08 and 0.10, respectively. Each size emulsion made a part of particle front face which makes a silver chloride a base carry out localization content of the 0.3 mol % of silver bromides..

0.26 Gelatin 1.35 Yellow coupler (ExY) 0.62 Color image stabilizer (Cpd-1) 0.08 Color image stabilizer (Cpd-2) 0.04 Color image stabilizer (Cpd-3) 0.08 Solvent (Solv-1) 0.23 [0131]

The 2nd layer (color mixture prevention layer)

Gelatin 0.99 Color mixture inhibitor (Cpd-4) 0.09 Color image stabilizer (Cpd-5) 0.018 Color image stabilizer (Cpd-6) 0.13 Color image stabilizer (Cpd-7) 0.01 solvents (Solv-1) 0.06 Solvent (Solv-2) 0.22 [0132]

The 3rd layer (green sensibility emulsion layer)

Salt silver-bromide emulsion B (a cube, 1:3 mixture of the large size emulsion B of 0.45 micrometers of average grain size, and the 0.35-micrometer small size emulsion B (silver mole ratio).) The coefficient of variation of a grain-size distribution is 0.10 and 0.08, respectively. A part of particle front face where each size emulsion makes a base 0.4 mol % of silver bromides was made to carry out localization content of the silver chloride.

0.14 Gelatin 1.36 Magenta coupler (ExM) 0.15 Ultraviolet ray absorbent (UV-1) 0.05 Ultraviolet ray absorbent (UV-2) 0.03 Ultraviolet ray absorbent (UV-3) 0.02 Ultraviolet ray absorbent (UV-4) 0.04 Color image stabilizer (Cpd-2) 0.02 Color image stabilizer (Cpd-4) 0.002 Color image stabilizer (Cpd-6) 0.09 Color image stabilizer 0.02 (Cpd-8) Color image stabilizer (Cpd-9) 0.03 Color image stabilizer (Cpd-10) 0.01 Color image stabilizer (Cpd-11) 0.0001 Solvent (Solv-3) 0.11 Solvent (Solv-4) 0.22 Solvent 0.20 (Solv-5) [0133]

The 4th layer (color mixture prevention layer)

Gelatin 0.71 Color mixture inhibitor (Cpd-4) 0.06 Color image stabilizer (Cpd-5) 0.013 Color image stabilizer (Cpd-6) 0.10 Color image stabilizer (Cpd-7) 0.007 Solvent (Solv-1) 0.04 Solvent (Solv-2) 0.16 [0134]

The 5th layer (red-sensitive emulsion layer)

Salt silver-bromide emulsion C (a cube, 1:4 mixture of the large size emulsion C of 0.50 micrometers of average grain size, and the 0.41-micrometer small size emulsion C (silver mole ratio).) The coefficient of variation of a grain-size distribution is 0.09 and 0.11, respectively. A part of particle front face where each size emulsion makes a

base 0.5 mol % of silver bromides was made to carry out localization content of the silver chloride.

0.11 Gelatin 1.16 Cyan coupler A 0.012 Cyan coupler B 0.100 Cyan coupler C 0.050 Color image stabilizer 0.062 (Cpd-6) Color image stabilizer (Cpd-7) 0.013 Color image stabilizer (Cpd-9) 0.038 Color image stabilizer (Cpd-14) 0.012 Color image stabilizer (Cpd-15) 0.110 color-image stabilizer (Cpd-16) 0.062 Color image stabilizer (Cpd-17) 0.074 Color image stabilizer (Cpd-18) 0.074 Color image stabilizer (Cpd-19) 0.040 Solvent (Solv-5) 0.140 [0135]

The 6th layer (ultraviolet-absorption layer)

Gelatin 0.66 Ultraviolet ray absorbent (UV-1) 0.19 Ultraviolet ray absorbent (UV-2) 0.06 Ultraviolet ray absorbent (UV-3) 0.06 Ultraviolet ray absorbent (UV-4) 0.05 ultraviolet ray absorbents (UV-5) 0.09 solvents (Solv-7) 0.25 [0136]

The 7th layer (protective layer)

Gelatin 1.00 Acrylic denaturation copolymer of polyvinyl alcohol (the 17% of the degrees of denaturation) 0.04

Liquid paraffin 0.02 Surfactant (Cpd-13) 0.01 [0137]

[Formula 9]

[0138]

[Formula 10]

[0139]

[Formula 11]

[0140]

[Formula 12]

[0141]

[Formula 13]

[0142]

[Formula 14]

[0143]

[Formula 15]

[0144] (2) It was filled up with every 1300ml each of 14 kinds of bleaching fixing agent constituents which changed the color development agent constituent and prescription factor of one kind of common prescription of a processing agent, the kit of the container gestalt of a color development agent and a bleaching fixing agent was prepared, this was stored in 1 set of 2 receipt implements made from corrugated paper, and it really [ same ] as the actual goods gestalt of cartridge form considered as packing. [ of the manufacture following ]

[0145]

- Prescription of a color development agent constituent : fill 1300ml Fluorescent brightener A (following) 12.0 g Fluorescent brightener B (following) 12.0 g Dimethylpolysiloxane system surfactant 0.35g (silicone KF351A / product made from the Shin-etsu \*\*\*\*\*)

Ethylenediaminetetraacetic acid 15.0 g Disodium - N, N - Screw (sulfonate ethyl) hydroxylamine 30.0 g TORI (isopropanol) amine 30.0 g Potassium hydroxide 18.5 g Sodium hydroxide 24.0 g Sodium sulfite 0.60g Potassium bromide 0.04g Polyethylene glycol 400 30.0 g 4-amino-3-methyl - N - An ethyl-N-(beta-methane sulfo amide ethyl) aniline -3-/disulfuric acid monohydrate and a monochrome hydrate 50.0 g Potassium carbonate 100.0 g pH 13.0 Water is added and it is the whole quantity. 1 Liter [0146]

[Formula 16]

[0147]

[Formula 17]

[0148] - Prescription of a bleaching fixing agent constituent : fill The manufacture of the bleaching fixing agent constituent for an examination of 14 kinds of 1000ml bottle restoration forms is as follows. That is, in the following basic prescription (used solution prescription), about iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt, an amino polycarboxylic acid, an organic acid, and seven kinds of prescription that changed the component as shown in Table 2 in addition to this, the double-precision concentration processing agent and the 5 time concentration processing agent were prepared, respectively, and the aforementioned processing agent bottle was filled up. A double-precision concentration type processing agent is the constituent of the uniform liquid phase, and a 5 time concentration type processing agent is a slurry-like constituent with which a suspended solid exists.

[0149]

[Basic prescription]

An ammonium-thiosulfate solution (750g/(l.)) A 0.61-mol sodium sulfite 0.17-mol iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt (refer to Table 2) A 0.11-mol amino polycarboxylic acid (notes 1) A 0.011-mol organic acid (Refer to Table 2) In addition to this, 0.08 mols A component (Refer to Table 2) 0.20-mol pH adjustment (ammonia or acetic acid) 6.0 Water is added. 1 A liter (notes 1) amino polycarboxylic acid is the same amino polycarboxylic acid as what constitutes iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt.

[0150]

[Table 2]

[0151] In addition, in the explanation which carries out a postscript about explanation of front Naka and a table, EDDS and the ethylenediamine jig Lutamin acid were displayed as EDDG, and the ethylene JIAMINJI succinic acid displayed ethylenediaminetetraacetic acid as EDTA.

[0152] [Processing agent constituent container] The plastics bottle shown in drawing 1 as a processing agent constituent container was used. That is, it is the container which manufactured a part for this soma of a bottle by blow molding, and manufactured the cap portion with injection molding, respectively, and the configuration of a main part is the prism form of appearance 77mmx77mmx301mmH, and is a container which prepares the circular regio oralis of 30mmphi in the upper part of the pillar-shaped section, and has been extracted from the upper limit of the pillar-shaped section to the regio oralis, covering. The content volume is 1400ml and the fill of a solution is 1300ml. the quality of the material of the used container, thickness, and the bleaching fixing processing agent with which it was filled up – the oxygen supply speed per l. was carried to Table 2 In addition, HDPE of Table 2 used the high density polyethylene B161 (density 0.966, melt index 1.35g/10min) (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make). (Measured value which performed the melt index on the conditions of 2.16kg of pressurization by ASTM D1238 in addition).

[0153] (3) After carrying out the passage of time of evaluation examination each processing agent cartridge for four weeks by 40 degreeC, each bleach fix bath was diluted with the water of the specified quantity, and the used solution of standard concentration was adjusted. The next examination was performed about the used solution.

[0154] \*\* Fe<sup>2+</sup> yield (%). It is the rate of change from iron (III) and amino polycarboxylic-acid complex salt to iron (II) and amino polycarboxylic-acid complex salt, and becomes the standard of a fall of bleaching activity. Analytical method made the sample color by the bathophenanthroline first, carried out the fixed quantity of the iron (II) salt with the absorptiometry, and after it took the sample new next and returned iron (III) complex salt by the ascorbic acid, it twisted it to the method of making color by the bathophenanthroline similarly and carrying out the fixed quantity of the sum total of an iron (III) salt and an iron (II) salt with an absorptiometry. It is shown that numerical large forge-fire passage-of-time degradation is progressing.



[0155] \*\* Sulfite-ion survival rate (%). The fixed quantity of the amount of survival of a sulfite ion was carried out by iodometry. It becomes the scale of the fall of \*\*\*\*\*, and a sulfuration inclination. It is shown that degradation with the passage of time is progressing, so that it becomes small [ a numeric value ].

[0156] \*\* The precipitation object to a container wall, adhesion of dirt.

After discharging the bleaching fixing processing agent after the passage of time from a container, 50ml water washed the interior twice and observation evaluation of the precipitation object to a container wall and the grade of adhesion of dirt was carried out visually.

O Adhesion of a precipitation object and dirt has adhesion of a precipitation object and dirt to the \*\* partial target which is not.

x There is adhesion of a precipitation object and dirt extensively.

[0157] (4) When the development of exposure and a development color paper performed an evaluation examination, sensitometry exposure was performed to the color paper and the development was performed by the process specification shown below about the processing liquid diluted to the concentration of standard prescription, respectively. Development was performed, without supplying using a small hand developer (the amount of a sample needs a supplement, and twists and is little). in addition -- a color development agent constituent -- the following (notes) -- what added the starter who shows 2 and was made into standard tank liquid concentration was used

[0158]

Down-stream-processing 40-60 \*\* 80 second [0159] \*\* Degree At the time Between color development 38.5 degrees C 45-second bleaching fixing 38.0 degrees C 45-second rinse (1) 38.0 degrees C 20-second rinse (2) 38.0 degrees C 20-second rinse (3) 38.0 degrees C 20-second rinse (4) 38.0 degrees C 20-second dryness (Note) 1. rinse bath -- a stream -- it considered as 4 tank counterflow method from (1) to (4) by rinsing  
2. 770ml of starter water for the color developments It is 100ml about the color development agent received and described above. It is 130ml about the following starter. It added at a rate and color development liquid (tank liquid) was prepared.

Diethylenetriamine pentaacetic acid 6.1 g Potassium carbonate 68.3 g Disodium - N and N-screw (sulfonate ethyl) Hydroxylamine 22.0 g A sodium bicarbonate 64.5 g potassium chloride 120.0 g 0.25g of potassium bromides Water is added and it is 1.0l. pH. 9.25 [0160] (5) The 5 time concentration processing agent sample after performing the passage of time for four weeks at 40 degrees of test results C also became the uniform liquid phase by water dilution, and survival of a suspended solid was not accepted. By the result shown in Table 2, it is iron (III) of EDDS (S, S). The samples 6-11 of this invention using complex salt 100% It compares with the comparison samples 1-4 using the iron (III) and EDTA complex salt which is an example of comparison. A Fe<sup>2+</sup> yield (%), It excels in sulfite-ion (%) and a survival rate, and all the evaluation criteria of the precipitation dirt of a container, and the improvement effect covering both sides of the preservation stability which this invention makes the purpose, and bleaching fixing activity is shown. moreover, the samples 6-11 of this invention -- iron (III) of EDDS (S, S) Although there is no big difference at a Fe<sup>2+</sup> yield (%) as compared with the comparison sample 5 whose container is LDPE although complex salt is used 100%, this invention samples 6-11 are markedly alike, and excellent in the precipitation dirt of a sulfite-ion survival rate (%) and a container. On the other hand, it is iron (III) of EDDG (S, S). As compared with this invention samples 12-14 using complex salt, and the examples 1-5 of comparison, the example of this invention is excellent in the precipitation dirt of a sulfite-ion survival rate (%) and a container. (S, S) Iron of EDDS (III) Since this invention samples 15 and 16 which carried out mixed use of iron (III) and the EDTA complex salt excel the example of comparison in complex salt, this invention samples 6-16 excel the examples 1-5 of comparison in each.

[0161] However, it is shown that the stability of a bleaching fixing agent falls, so that the amount of mixture used of the within the limits samples of this invention increases iron (III) and EDTA complex salt for this invention samples 15 and 16 compared with this invention sample 8. That is, iron of EDDS (S, S) (III) Although it is effective to the purpose of this invention even if it uses together the iron (III) and EDTA complex salt by which the object for \*\* is carried out to complex salt from the former, it is shown that an effect does not increase even if it uses together. Moreover, comparison of samples 10 and 11 shows that addition of an imidazole is effective. It is iron (III) of EDDS (S, S) by existence of comparison of samples 8 and 10 and samples 12 and 13 to a dicarboxylic acid. A bird clapper is shown that the effect of complex salt is still more remarkable. Although this is also comparison of this inventions, it is iron (III) of comparison of samples 9 and 12 (S, S) to EDDS. Complex salt is iron (III) of EDDG (S, S). Excelling complex salt is shown. It was the result of the sample 8 which is a HDPE container being excellent in comparison of the sample 8 and sample 9 which are comparison of a container.

[0162]

[Effect of the Invention] The activity as a bleaching fixing processing agent -- each slurry-like suspension agent type bleaching fixing processing agent beyond said concentration liquid medicine type or saturated concentration of this

invention has a low iron (II) complex salt yield in the passage of time, there is also little consumption of a sulfite ion, and there is little adhesion dirt of a container -- is maintained, and though it is the concentration processing agent of single part composition, stability with the passage of time is secured. And the features, such as the transportation aptitude of the concentration processing agent of single part composition and the simple nature of handling, are also held.

---

[Translation done.]